

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-75242

(P2001-75242A)

(43) 公開日 平成13年3月23日 (2001.3.23)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
G 0 3 C	7/20	G 0 3 C	2 H 0 1 6
	1/16		2 H 0 2 3
	5/08		

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 55 頁)

(21) 出願番号	特願平11-251428	(71) 出願人	000005201 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地
(22) 出願日	平成11年9月6日 (1999.9.6)	(72) 発明者	須賀 陽一 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真 フイルム株式会社内
		(72) 発明者	日置 孝徳 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真 フイルム株式会社内
		(74) 代理人	100058479 弁理士 鈴江 武彦 (外5名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ハロゲン化銀カラー写真感光材料

(57) 【要約】

【課題】 高感度でかつ蛍光灯により生じる、特に緑味がかりを極力少なくした、忠実な色再現を可能とするハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供すること。

【解決手段】 支持体上にそれぞれ少なくとも1層の赤感性ハロゲン化銀乳剤層、緑感性ハロゲン化銀乳剤層及び青感性ハロゲン化銀乳剤層を有するISO感度640以上のハロゲン化銀カラー写真感光材料において、①白色露光、②白色蛍光灯露光、③3波長蛍光灯露光を施した場合のマゼンタ発色とシアン発色の変動 (S_{NCR}比) が0 dB以上であることを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

1

【特許請求の範囲】

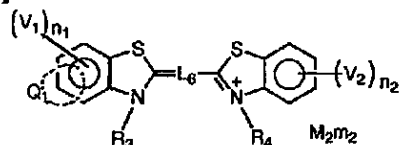
【請求項1】 支持体上にそれぞれ少なくとも1層の赤感性ハロゲン化銀乳剤層、緑感性ハロゲン化銀乳剤層及び青感性ハロゲン化銀乳剤層を有するISO感度640以上のハロゲン化銀カラー写真感光材料において、①白色露光、②白色蛍光灯露光、③3波長蛍光灯露光を施した場合のマゼンタ発色とシアン発色の変動(SN_{GR}比)が0dB以上であることを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【請求項2】 ①白色露光、②白色蛍光灯露光、③3波長蛍光灯露光を施した場合のイエロー発色とマゼンタ発色とシアン発色の変動(SN_{BGR}比)が-4dB以上であることを特徴とする請求項1に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【請求項3】 前記の青感性ハロゲン化銀乳剤層が一般式(I)及び一般式(II)から選ばれる1種の増感色素と一般式(III)で表わされる1種の増感色素を含有することを特徴とする請求項2に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

一般式(I)

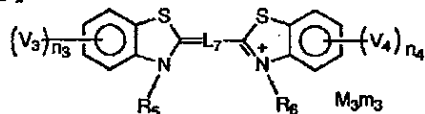
【化1】



式(I)中、R₃及びR₄は各々独立してアルキル基、アリール基又は複素環基を表わす。L₆はメチン基を表わす。M₂は電荷均衡対イオンを表し、m₂は分子の電荷を中和するのに必要な数を表わす。Q₁は芳香族環を表わす。V₁及びV₂は各々独立して一価の置換基を表わす。n₁は0、1又は2を表わす。n₂は0、1、2、3又は4を表わす。

一般式(II)

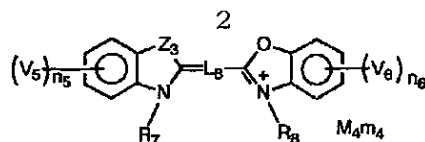
【化2】



式(II)中、R₅及びR₆は各々独立してアルキル基、アリール基又は複素環基を表わす。L₇はメチン基を表わす。M₃は電荷均衡対イオンを表し、m₃は分子の電荷を中和するのに必要な数を表わす。V₃及びV₄は各々独立して一価の置換基を表わす。但し、V₃は互いに結合して芳香族環を形成することはない。また、V₄も互いに結合して芳香族環を形成することはない。n₃及びn₄は各々独立して0、1、2、3又は4を表わす。

一般式(III)

【化3】



式(III)中、R₇及びR₈は各々独立してアルキル基、アリール基又は複素環基を表わす。L₈はメチン基を表わす。M₄は電荷均衡対イオンを表し、m₄は分子の電荷を中和するのに必要な数を表わす。V₅及びV₆は各々独立して一価の置換基を表わす。n₅及びn₆は各々独立して0、1、2、3又は4を表わす。Z₃は酸素原子又は硫黄原子である。

【請求項4】 前記の青感性ハロゲン化銀乳剤層が一般式(I)、一般式(II)、一般式(III)からそれぞれ1種選ばれる増感色素を含有することを特徴とする請求項2に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はハロゲン化銀カラー写真感光材料に関するものであり、特に高感度で光源適性に優れたカラー写真感光材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、撮影用感光材料の技術の進歩により、高感度の感光材料が次々と発売されている。高感度フィルムは「暗いところでも写る」ことから、暗い室内で用いられる頻度が増加している。一方、特に日本においては蛍光灯が室内灯として設置されていることが多く、蛍光灯で照明された部分が緑味がかかったプリントになっている。高感度のフィルムほど背景の光源の影響を強く受けるため、ISO100フィルムよりもISO400フィルムで、ISO400フィルムよりもISO800フィルムで蛍光灯による緑味のプリントの出現頻度が上昇する。これらの高感度フィルムの蛍光灯適性を改良する手段が平成11年日本写真学会年次大会で報告されている。しかし、これは、3波長蛍光灯とストロボのミックス光で改良されるというもので、ストロボなしの室内露光や白色蛍光灯下での撮影においては、不十分であった。

【0003】一方、富士フィルムは、人間の目に忠実な色再現性をもつカラーネガフィルム「SUPER-400」を開発し、ISO400フィルムにおいて光源適性を改良した。ここでは、第4の感色層と赤感層の分光感度の短波化により、忠実色再現を実現している。これらの技術をISO800フィルムに適用することにより、光源適性を改良できることは容易に想像できるが、第4の感色層の導入や分光感度の短波化は感度の観点からは不利である。この感度不足を粒子サイズアップで補うことは粒状性を損なうことになるため、ISO800フィルムへのこれらの技術の導入は容易なことではなかった。

50 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は高感度でかつ蛍光灯により生じる、特に緑味がかりを極力少なくした、忠実な色再現を可能とするハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の課題は鋭意努力の結果、以下の手段により達成することが本発明者らにより見出された。

【0006】すなわち、

(態様1) 支持体上にそれぞれ少なくとも1層の赤感性ハロゲン化銀乳剤層、緑感性ハロゲン化銀乳剤層及び青感性ハロゲン化銀乳剤層を有するISO感度640以上のハロゲン化銀カラー写真感光材料において、①白色露光、②白色蛍光灯露光、③3波長蛍光灯露光を施した場合のマゼンタ発色とシアン発色の変動(SN_{GR}比)が0dB以上であることを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

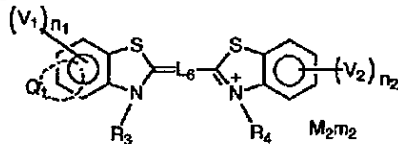
【0007】(態様2) ①白色露光、②白色蛍光灯露光、③3波長蛍光灯露光を施した場合のイエロー発色とマゼンタ発色とシアン発色の変動(SN_{BGR}比)が-4dB以上であることを特徴とする態様1に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【0008】(態様3) 前記の青感性ハロゲン化銀乳剤層が一般式(I)及び一般式(II)から選ばれる1種の増感色素と一般式(III)で表わされる1種の増感色素を含有することを特徴とする態様2に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【0009】一般式(I)

【0010】

【化4】

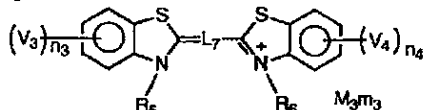


【0011】式(I)中、R₃及びR₄は各々独立してアルキル基、アリール基又は複素環基を表わす。L₆はメチン基を表す。M₂は電荷均衡対イオンを表し、m₂は分子の電荷を中和するのに必要な数を表わす。Q₁は芳香族環を表わす。V₁及びV₂は各々独立して一価の置換基を表わす。n₁は0、1又は2を表わす。n₂は0、1、2、3又は4を表わす。

【0012】一般式(II)

【0013】

【化5】

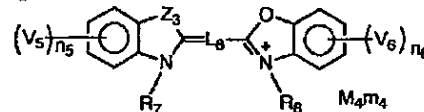


【0014】式(II)中、R₅及びR₆は各々独立してアルキル基、アリール基又は複素環基を表わす。L₇はメチン基を表す。M₃は電荷均衡対イオンを表し、m₃は分子の電荷を中和するのに必要な数を表す。V₃及びV₄は各々独立して一価の置換基を表わす。但し、V₃は互いに結合して芳香族環を形成することはない。また、V₄も互いに結合して芳香族環を形成することはない。n₃及びn₄は各々独立して0、1、2、3又は4を表わす。

【0015】一般式(III)

【0016】

【化6】



【0017】式(III)中、R₇及びR₈は各々独立してアルキル基、アリール基又は複素環基を表わす。L₈はメチン基を表す。M₄は電荷均衡対イオンを表し、m₄は分子の電荷を中和するのに必要な数を表す。V₅及びV₆は各々独立して一価の置換基を表わす。n₅及びn₆は各々独立して0、1、2、3又は4を表わす。Z₃は酸素原子又は硫黄原子である。

【0018】(態様4) 前記の青感性ハロゲン化銀乳剤層が一般式(I)、一般式(II)、一般式(III)からそれぞれ1種選ばれる増感色素を含有することを特徴とする態様2に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【0019】

【発明の実施の形態】以下に本発明を詳細に説明する。

【0020】蛍光灯には大きくは2種、白色蛍光灯と3波長蛍光灯があり、また、メーカーによってもエネルギー分布が異なっており、それらに対する適性を個々に評価することは莫大な手間と時間を浪費することになり、商品開発期間を短縮化するには好ましくない。

【0021】また、カラーネガフィルムのユーザーは蛍光灯の種類によってフィルムを使い分けることはほとんどないので、個々の蛍光灯適性の評価はユーザーにとっては無意味である。そこで、商品研究期間の短縮化とユーザーにとって意味のある感材開発を目指して、総合的に蛍光灯適性を評価する方法(光源の種類をノイズとするSN比による評価)を導入した。

【0022】本発明における光源適性のSN_{GR}比は以下のようにして計算される。3種類の光源を用いて露光した場合に得られるG(緑色)及びR(赤色)の濃度についての特性曲線より、表1のようなデータが得られた場合の評価値の求め方について説明する。

【0023】

【表1】

表 1

	G			R			総和
	N1	N2	N3	N1	N2	N3	
M1	y ₁₁	y ₁₂	y ₁₃	y ₁₄	y ₁₅	y ₁₆	X1
M2	y ₂₁	y ₂₂	y ₂₃	y ₂₄	y ₂₅	y ₂₆	X2
M3	y ₃₁	y ₃₂	y ₃₃	y ₃₄	y ₃₅	y ₃₆	X3
M4	y ₄₁	y ₄₂	y ₄₃	y ₄₄	y ₄₅	y ₄₆	X4
M5	y ₅₁	y ₅₂	y ₅₃	y ₅₄	y ₅₅	y ₅₆	X5
M6	y ₆₁	y ₆₂	y ₆₃	y ₆₄	y ₆₅	y ₆₆	X6
M7	y ₇₁	y ₇₂	y ₇₃	y ₇₄	y ₇₅	y ₇₆	X7
M8	y ₈₁	y ₈₂	y ₈₃	y ₈₄	y ₈₅	y ₈₆	X8
M9	y ₉₁	y ₉₂	y ₉₃	y ₉₄	y ₉₅	y ₉₆	X9
M10	y ₁₀₁	y ₁₀₂	y ₁₀₃	y ₁₀₄	y ₁₀₅	y ₁₀₆	X10
総和	Y1	Y2	Y3	Y4	Y5	Y6	

【0024】このとき、M1～M10はあらかじめ指定する濃度値、G、Rは各々の色、N1～N3はノイズ（各種光源の種類）、y_{ij}は個々の場合の露光量データとする。また、Y1～Y6は各列毎の露光量データの総和を表すこととする。

【0025】① 露光量の変動量の平均S_aを求める。

$$S_a = (y_{11} + y_{12} + \dots + y_{106})^2 / \text{データ総数}$$

（このケースではデータ総数=60）

② GRの違いによる露光量の変動量S_cを求める。

$$S_c = \{(Y1 + Y2 + Y3)^2 + (Y4 + Y5 + Y6)^2\} / 30 - S_a$$

③ ノイズによる露光量の変動量S_nを求める。

$$S_n = \{(Y1 + Y4)^2 + (Y2 + Y5)^2 + (Y3 + Y6)^2\} / 20 - S_a$$

【0026】上記の変動量のうちS_cについては、色設計のためにわざと濃度—露光量の関係を変えているため、ノイズとして扱わない。S_nの場合、これは各種光源による平均的な影響の大きさを表すため、本来なら値が0に近づくことが望ましい。しかし、各種光源によってGRが同じように変化するのであれば、多少階調等に影響があっても色としては破綻しないが、GRの動きがバラバラになってしまうと、色再現としては非常に大きな問題となる。そこで、今回以下のような評価尺度を設定し、GRのカラーバランスを定量的に評価することとした。

【0027】④ カラーとノイズの特異的な組合せで露光量が増減してしまう大きさ

$$S_{c \times n} = (Y1^2 + Y2^2 + Y3^2 + Y4^2 + Y5^2 + Y6^2) / 10 - S_a - S_c - S_n$$

この値を0に近づけていくことで、光源によるカラーバランスのズレを改善していくこととした。

【0028】実際にはデータに加法性をもたせ、値を見やすい形にもってくるため、以下のような変換を行って評価を実施した。

$$SN比 \quad \eta = 10 \log (1 / (S_{c \times n} / 2)) \quad * 50$$

* 【0029】態様1にある光源適性のS_{NGR}比はカブリから濃度1.0までを100分割し、表1のM_xにM1からM100として割り付けた。ここでは、マゼンタ濃度とシアン濃度について評価した。ここで用いた光源は①色温度4800Kの基準光源、②白色蛍光灯、③3波長蛍光灯である。このようにして計算されるS_{NGR}比は好ましくは、0dB以上、さらに好ましくは、3dB以上である。

【0030】同様にして、態様2にある光源適性のS_{NBGR}比はマゼンタ濃度、シアン濃度、イエロー濃度について計算したものである。光源は上記と同じである。S_{NBGR}は好ましくは-4dB以上、さらに好ましくは-2dB以上である。

【0031】本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料のISO感度は640以上であり、より好ましくは800以上である。

【0032】以下に本発明に使用する一般式(I)、(II)及び(III)の化合物について詳細に説明する。

【0033】以下の説明において言及する「V」で示される置換基としては特に制限はないが、例えば、ハロゲン原子（例えば塩素、臭素、フッ素）、メルカプト基、シアノ基、カルボキシル基、リン酸基、スルホ基、ヒドロキシ基、炭素数1から10、好ましくは炭素数2から8、さらに好ましくは炭素数2から5のカルバモイル基（例えばメチルカルバモイル、エチルカルバモイル、モルホリノカルボニル）、炭素数0から10、好ましくは炭素数2から8、さらに好ましくは炭素数2から5のスルファモイル基（例えばメチルスルファモイル、エチルスルファモイル、ピペリジノスルホニル）、ニトロ基、炭素数1から20、好ましくは炭素数1から10、さらに好ましくは炭素数1から8のアルコキシ基（例えばメトキシ、エトキシ、2-メトキシエトキシ、2-フェニルエトキシ）、炭素数6から20、好ましくは炭素数6から12、さらに好ましくは炭素数6から10のアリールオキシ基（例えばフェノキシ、p-メチルフェノキシ、p-クロロフェノキシ、ナフトキシ）、炭素数1から20、好ましくは炭素数2から12、さらに

好ましくは炭素数2から8のアシル基(例えばアセチル、ベンゾイル、トリクロロアセチル)、炭素数1から20、好ましくは炭素数2から12、さらに好ましくは炭素数2から8のアシルオキシ基(例えばアセチルオキシ、ベンゾイルオキシ)、炭素数1から20、好ましくは炭素数2から12、さらに好ましくは炭素数2から8のアシルアミノ基(例えばアセチルアミノ)、炭素1から20、好ましくは炭素数1から10、さらに好ましくは炭素数1から8のスルホニル基(例えばメタンスルホニル、エタンスルホニル、ベンゼンスルホニルなど)、炭素1から20、好ましくは炭素数1から10、さらに好ましくは炭素数1から8のスルフィニル基(例えばメタンスルフィニル、ベンゼンスルフィニル)、炭素1から20、好ましくは炭素数1から10、さらに好ましくは炭素数1から8のスルホニルアミノ基(例えばメタンスルホニルアミノ、エタンスルホニルアミノ、ベンゼンスルホニルアミノなど)、アミノ基、炭素1から20、好ましくは炭素数1から12、さらに好ましくは炭素数1から8の置換アミノ基(例えばメチルアミノ、ジメチルアミノ、ベンジルアミノ、アニリノ、ジフェニルアミノ)、炭素数0から15、好ましくは炭素数3から10、さらに好ましくは炭素数3から6のアンモニウム基(例えばトリメチルアンモニウム基、トリエチルアンモニウム基)、炭素数0から15、好ましくは炭素数1から10、さらに好ましくは炭素数1から6のヒドラジノ基(例えばトリメチルヒドラジノ基)、炭素数1から15、好ましくは炭素数1から10、さらに好ましくは炭素数1から6のウレイド基(例えばウレイド基、N、N-ジメチルウレイド基)、炭素数1から15、好ましくは炭素数1から10、さらに好ましくは炭素数1から6のイミド基(例えばスクシンイミド基)、炭素数1から20、好ましくは炭素数1から12、さらに好ましくは炭素数1から8のアルキル又はアリールチオ基(例えばメチルチオ、エチルチオ、カルボキシエチルチオ、スルホブチルチオ、フェニルチオなど)、炭素2から20、好ましくは炭素数2から12、さらに好ましくは炭素数2から8のアルコキシカルボニル基(例えばメトキシカルボニル、エトキシカルボニル、ベンジロキシカルボニル)、炭素6から20、好ましくは炭素数6から12、さらに好ましくは炭素数6から8のアリーロキシカルボニル基(例えばフェノキシカルボニル)、炭素数1から18、好ましくは炭素数1から10、さらに好ましくは炭素数1から5の無置換アルキル基(例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル)、炭素数1から18、好ましくは炭素数1から10、さらに好ましくは炭素数1から5の置換アルキル基(ヒドロキシメチル、トリフルオロメチル、ベンジル、カルボキシエチル、エトキシカルボニルメチル、アセチルアミノメチル、また、ここでは好ましくは炭素数2から18、さらに好ましくは炭素数3から10、特に好ましくは炭素数3から5の

不飽和炭化水素基(例えばビニル基、エチニル基、1-シクロヘキセニル基、ベンジリジン基、ベンジリデン基)も置換アルキル基に含まれることにする。)、炭素数6から20、好ましくは炭素数6から15、さらに好ましくは炭素数6から10の置換又は無置換のアリール基(例えばフェニル、ナフチル、p-カルボキシフェニル、p-ニトロフェニル、3、5-ジクロロフェニル、p-シアノフェニル、m-フルオロフェニル、p-トリル)、炭素数1から20、好ましくは炭素数2から10、さらに好ましくは炭素数4から6の置換されても良い複素環基(例えばピリジル、5-メチルピリジル、チエニル、フリル、モルホリノ、テトラヒドロフルフリル)が挙げられる。

【0034】上記一般式(I)、(II)及び(III)において、L₆、L₇及びL₈はそれぞれ独立にメチン基を表す。

【0035】L₆、L₇及びL₈で表されるメチン基は置換基を有していてもよく、置換基としては前述のVが挙げられる。例えば置換もしくは無置換の炭素数1から15、好ましくは炭素数1から10、さらに好ましくは炭素数1から5のアルキル基(例えばメチル、エチル、2-カルボキシエチル)、置換もしくは無置換の炭素数6から20、好ましくは炭素数6から15、さらに好ましくは炭素数6から10のアリール基(例えばフェニル、o-カルボキシフェニル)、置換もしくは無置換の炭素数3から20、好ましくは炭素数4から15、さらに好ましくは炭素数6から10の複素環基(例えばN、N-ジエチルバルビツール酸基)、ハロゲン原子(例えば塩素、臭素、フッ素、沃素)、炭素数1から15、好ましくは炭素数1から10、さらに好ましくは炭素数1から5のアルコキシ基(例えばメトキシ、エトキシ)、炭素数1から15、好ましくは炭素数1から10、さらに好ましくは炭素数1から5のアルキルチオ基(例えばメチルチオ、エチルチオ)、炭素数6から20、好ましくは炭素数6から15、さらに好ましくは炭素数6から10のアリールチオ基(例えばフェニルチオ)、炭素数0から15、好ましくは炭素数2から10、さらに好ましくは炭素数4から10のアミノ基(例えば、N、N-ジフェニルアミノ、N-メチル-N-フェニルアミノ、N-メチルピペラジノ)などが挙げられる。また、L₆、L₇及びL₈は、V₁、V₂、V₃、V₄、V₅、V₆、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈及びQ₁と共に環を形成することもできる。

【0036】L₆、L₇及びL₈として好ましくは無置換メチン基である。

【0037】Z₃は酸素原子又は硫黄原子であるが、好ましくは硫黄原子である。

【0038】R₃、R₄、R₅、R₆、R₇及びR₈はそれぞれ独立してアルキル基、アリール基、複素環基を表し、例えば、炭素原子1から18、好ましくは1から7、特に好ましくは1から4の無置換アルキル基(例えば、

メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ヘキシル、オクチル、ドデシル、オクタデシル)、炭素原子1から18、好ましくは1から7、特に好ましくは1から4の置換アルキル基(例えば前述のVが置換したアルキル基が挙げられる。好ましくはアラルキル基(例えばベンジル、2-フェニルエチル)、不飽和炭化水素基(例えばアリル基)、ヒドロキシアルキル基(例えば、2-ヒドロキシエチル、3-ヒドロキシプロピル)、カルボキシアルキル基(例えば、2-カルボキシエチル、3-カルボキシプロピル、4-カルボキシブチル、カルボキシメチル)、アルコキシアルキル基(例えば、2-メトキシエチル、2-(2-メトキシエトキシ)エチル)、アリーロキシアルキル基(例えば2-フェノキシエチル、2-(1-ナフトキシ)エチル)、アルコキシカルボニルアルキル基(例えばエトキシカルボニルメチル、2-ベンジルオキシカルボニルエチル)、アリーロキシカルボニルアルキル基(例えば3-フェノキシカルボニルプロピル)、アシルオキシアルキル基(例えば2-アセチルオキシエチル)、アシルアルキル基(例えば2-アセチルエチル)、カルバモイルアルキル基(例えば2-モルホリノカルボニルエチル)、スルファモイルアルキル基(例えばN、N-ジメチルスルファモイルメチル)、スルホアルキル基(例えば、2-スルホエチル、3-スルホプロピル、3-スルホブチル、4-スルホブチル、2-[3-スルホプロポキシ]エチル、2-ヒドロキシ-3-スルホプロピル、3-スルホプロポキシエトキシエチル)、スルホアルケニル基、スルファトアルキル基(例えば、2-スルファトエチル基、3-スルファトプロピル、4-スルファトブチル)、複素環置換アルキル基(例えば2-(ピロリジン-2-オン-1-イル)エチル、テトラヒドロフルフリル)、アルキルスルホニルカルバモイルアルキル基(例えばメタンスルホニルカルバモイルメチル基)、アシルカルバモイルアルキル基(例えばアセチルカルバモイルメチル基)、アシルスルファモイルアルキル基(例えばアセチルスルファモイルメチル基)、アルキルスルフォニルスルファモイルアルキル基(例えばメタンスルフォニルスルファモイルメチル基))、炭素数6から20、好ましくは炭素数6から10、さらに好ましくは炭素数6から8の無置換アリール基(例えばフェニル基、1-ナフチル基)、炭素数6から20、好ましくは炭素数6から10、さらに好ましくは炭素数6から8の置換アリール基(例えば前述のVが置換したアリール基が挙げられる。具体的にはp-メトキシフェニル基、p-メ

チルフェニル基、p-クロロフェニル基などが挙げられる。)、炭素数1から20、好ましくは炭素数3から10、さらに好ましくは炭素数4から8の無置換複素環基(例えば2-フリル基、2-チエニル基、2-ピリジル基、3-ピラゾリル、3-イソオキサゾリル、3-イソチアゾリル、2-イミダゾリル、2-オキサゾリル、2-チアゾリル、2-ピリダジル、2-ピリミジル、3-ピラジル、2-(1,3,5-トリアゾリル)、3-(1,2,4-トリアゾリル)、5-テトラゾリル)、炭素数1から20、好ましくは炭素数3から10、さらに好ましくは炭素数4から8の置換複素環基(例えば前述のVが置換した複素環基が挙げられる。具体的には5-メチル-2-チエニル基、4-メトキシ-2-ピリジル基などが挙げられる。)、が挙げられる。

【0039】R₃、R₄、R₅、R₆、R₇及びR₈として好ましくは上述の置換又は無置換のアルキル基であり、さらに好ましくは上述のカルボキシアルキル基、スルホアルキル基、アルキルスルホニルカルバモイルアルキル基であり、特に好ましくはスルホアルキル基である。

【0040】Q₁は、ベンゼン核に縮環している芳香族環を表わす。芳香族環としては、炭化水素芳香族環、複素芳香族環が挙げられ、これらは、さらに炭化水素芳香族環又は複素芳香族環同士が縮合した多環縮合環又は炭化水素芳香族環と複素芳香族環が組み合わされた多環縮合環であっても良く、上述の置換基V等で置換されていても良い。芳香族環として好ましくは、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、フルオレン、ナフタセン、ピロール、フラン、チオフェン、イミダゾール、オキサゾール、チアゾール、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、インドリジン、インドール、ベンゾフラン、ベンゾチオフェン、イソベンゾフラン、キノリジン、キノリン、フタラジン、ナフチリジン、キノキサリン、キノキサゾリン、カルバゾール、フェナントリジン、アクリジン、フェナントロリン、チアントレン、クロメン、キサントゲン、フェノキサチン、フェノチアジン、フェナジン等が挙げられる。

【0041】好ましくは、ベンゼン、ナフタレン、ピロール、フラン、チオフェン、ピリジン、キノリンであり、さらに好ましくはベンゼンである。

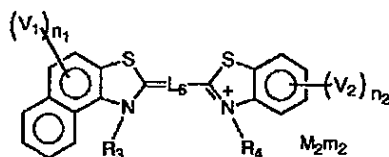
【0042】Q₁は、ベンゾチアゾール核のいずれの位置に縮合していても良い。ベンゼン環が縮合している場合は、次のように表わされる。

【0043】

【化7】

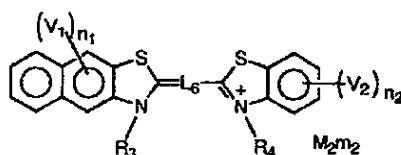
11

一般式 (Ia)

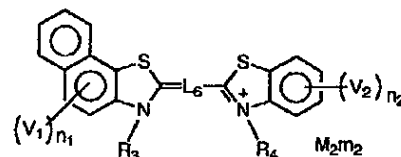


12

一般式 (Ib)



一般式 (Ic)



【0044】好ましい縮合位置は、一般式 (Ia)、(Ib) であり、さらに好ましくは (Ia) である。

【0045】 V_1 、 V_2 、 V_3 、 V_4 、 V_5 及び V_6 は、各々独立して一価の置換基であり、置換基として特に制限はないが、好ましくは前述の V が挙げられる。但し、 V_3 が複数個ある場合、隣接する2個の V_3 は互いに結合して芳香族環（炭化水素芳香族環及び複素芳香族環）を形成することはない。また、 V_4 が複数個ある場合も、隣接する2個の V_4 は互いに結合して芳香族環を形成することはない。

【0046】 V_1 として好ましくは、 V として例示したアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子である。 V_2 として好ましくは、 V として例示したアルキル基、アリール基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アシル基、アルコキシカルボニル基、シアノ基及びベンゼン環縮合であり、さらに好ましくはアルキル基、アリール基、アルコキシ基、ハロゲン原子及びシアノ基であり、特に好ましくはメチル基、フェニル基、メトキシ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子及びシアノ基である。最も好ましくは、メトキシ基、塩素原子である。 V_3 及び V_4 として好ましくは、 V として例示したアルキル基、アリール基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アルコキシカルボニル基及びシアノ基であり、さらに好ましくはメチル基、フェニル基、メトキシ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子及びシアノ基であり、特に好ましくは、塩素原子である。 V_5 及び V_6 として好ましくは、 V として例示したアルキル基、アリール基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アシル基、アルコキシカルボニル基、シアノ基及びベンゼン環縮合であり、さらに好ましくはアルキル基、アリール基、アルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基及び V_5 、 V_6 が複数個ある場合は、これらのうち隣接する2個の V_5 、隣接する2個の V_6 が形

* 成するベンゼン環縮合であり、特に好ましくはメチル基、フェニル基、メトキシ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子、シアノ基及びベンゼン環縮合である。最も好ましくは、フェニル基、塩素原子及びベンゼン環縮合である。また、 Z_3 が酸素原子の場合、 n_5 及び n_6 のうち、少なくとも一方は2以上の整数であり、隣接する2個の V_5 及び/又は隣接する2個の V_6 がベンゼン環を形成し、縮合することが好ましい。

【0047】 n_1 は0、1又は2を表わす。 n_2 、 n_3 、 n_4 、 n_5 、 n_6 は各々独立して0、1、2、3又は4を表わす。 n_1 として好ましくは0、1であり、さらに好ましくは0である。 n_2 、 n_3 、 n_4 として好ましくは1、2であり、さらに好ましくは1である。

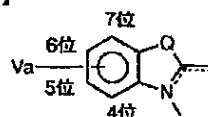
【0048】 n_5 、 n_6 として好ましくは1、2である。 n_1 、 n_2 、 n_3 、 n_4 、 n_5 、 n_6 が2以上の時、 V_1 、 V_2 、 V_3 、 V_4 、 V_5 及び V_6 が繰り返されるが同一である必要はない。

【0049】 n_2 、 n_3 、 n_4 、 n_5 、 n_6 が1の時、 V_2 、 V_3 、 V_4 、 V_5 、 V_6 の置換位置は5位が好ましい。

n_2 、 n_5 、 n_6 が2で、 V_2 、 V_5 、 V_6 が互いに結合して環を形成するときは、 V_2 、 V_5 、 V_6 の置換位置は4位と5位又は5位と6位が好ましく、さらに好ましくは4位と5位である。位置番号は、下記の通りである。

【0050】

【化8】

 Va = 置換基 Q = O 又は S

【0051】 M_1 、 M_2 、 M_3 、 M_4 は色素のイオン電荷を中性にするために必要であるとき、陽イオン又は陰イオンの存在を示すために式の中に含まれている。典型的

太陽イオンとしては水素イオン (H^+)、アルカリ金属イオン (例えばナトリウムイオン、カリウムイオン、リチウムイオン)、アルカリ土類金属イオン (例えばカルシウムイオン) などの無機陽イオン、アンモニウムイオン (例えば、アンモニウムイオン、テトラアルギルアンモニウムイオン、ピリジニウムイオン、エチルピリジニウムイオン) などの有機陽イオンが挙げられる。陰イオンは無機陰イオンあるいは有機陰イオンのいずれであってもよく、ハロゲン陰イオン (例えばフッ素イオン、塩素イオン、ヨウ素イオン)、置換アクリルスルホン酸イオン (例えば *p*-トルエンスルホン酸イオン、*p*-クロロベンゼンスルホン酸イオン)、アクリルジスルホン酸イオン (例えば 1、3-ベンゼンスルホン酸イオン、1、5-ナフタレンジスルホン酸イオン、2、6-ナフタレンジスルホン酸イオン)、アルキル硫酸イオン (例えばメチル硫酸イオン)、硫酸イオン、チオシアン酸イオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロホウ酸イオン、ピクリン酸イオン、酢酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオンが挙げられる。さらに、イオン性ポリマー又は色素と逆電荷を有する他の色素を用いても良い。また、 CO_2^- 、 SO_3^- は、対イオンとして水素イオンを持つときは CO_2H 、 SO_3H と表記することも可能である。

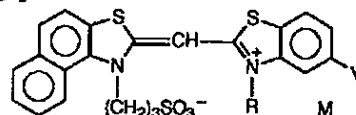
【0052】 m_1 、 m_2 、 m_3 、 m_4 は各々独立して電荷を均衡させるのに必要な数を表わし、好ましくは0から4の数、さらに好ましくは0から1の数である。分子内で塩を形成する場合には0である。

【0053】以下に本発明の一般式（I）、（II）及び（III）の化合物の具体例を示すが、これにより本発明が制限されるわけではない。

【0054】一般式 (I) の具体例

【0055】

【化9】



(I-1) $V=Cl$, $R=(CH_2)_3SO_3^-$, $M=HN^+(C_2H_5)_3$

10 (I-2) $V=OCH_3$, $R=(CH_2)_3SO_3^-$, $M=HN^+(C_2H_5)_3$

(I-3) $V=CN$, $R=(CH_2)_3SO_3^-$, $M=HN^+(C_2H_5)_3$

(I-4) $V = \text{CO}_2\text{CH}_3$, $R = (\text{CH}_2)_3\text{SO}_3^-$, $M = \text{HN}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_3$

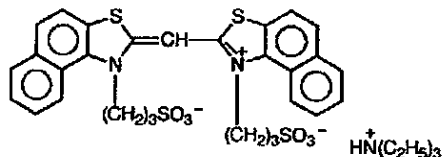
(I-5) $V=CH_3$, $R=(CH_2)_4SO_3^-$, $M=Na^+$

(I-6) V=OCH₃, R=(CH₂)₂ $\overset{\text{CHSO}_3^-}{\underset{\text{CH}_3}{|}}$, M=K⁺

(I-7) $V=F$, $R=CH_2CONHSO_2CH_3$, $M=-$

(I-8) $V=Br$, $R=CH_2CO_2H$, $M=$ -

(I-9)



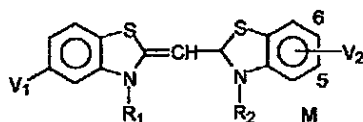
【0056】一般式(II)の具体例

【0057】

30 【化10】

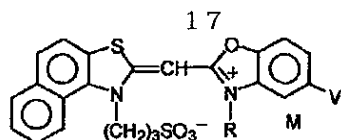
*c1ccc2c(c1)sc(c2)C(=C)N3C(=C)C(=C)C(=C)N3R

- (II-1) $V=Cl$, $R=(CH_2)_4SO_3^-$, $M=HN(C_2H_5)_3^+$
- (II-2) $V=Cl$, $R=(CH_2)_2\underset{\substack{| \\ CH_3}}{CH}SO_3^-$, $M=HN(C_2H_5)_3^+$
- (II-3) $V=Br$, $R=(CH_2)_4SO_3^-$, $M=HN(C_2H_5)_3^+$
- (II-4) $V=F$, $R=(CH_2)_3SO_3^-$, $M=Na^+$
- (II-5) $V=CN$, $R=CH_2CO_2H$, $M=Br^-$
- (II-6) $V=-\text{C}_6\text{H}_4-$, $R=(CH_2)_2\underset{\substack{| \\ CH_3}}{CH}SO_3^-$, $M=HN(C_2H_5)_3^+$
- (II-7) $V=Cl$, $CH_2CONHSO_2CH_3$, $M=Br^-$



- (II-8) $V_1=V_2=5\text{-Cl}$, $R_1=(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3^-$, $R_2=\text{CH}_2\text{CONHSO}_2\text{CH}_3$, $M=-$
- (II-9) $V_1=\text{N}$ (pyridine ring), $V_2=5\text{-Cl}$, $R_1=R_2=(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3^-$, $M=\text{HN}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_3$
- (II-10) $V_1=-$ (phenyl ring), $V_2=5,6\text{-(OCH}_3)_2$, $R_1=R_2=(\text{CH}_2)_4\text{CHSO}_3^-$, $M=\text{HN}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_3$

【化1 1】



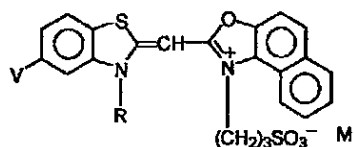
*【0060】
【化12】

(III-1) $V = \text{C}_6\text{H}_5$, $R = (\text{CH}_2)_4\text{SO}_3^-$, $M = \text{HN}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_3$

(III-2) $V=Br$, $R=(CH_2)_3SO_3^-$, $M=HN(C_2H_5)_3^+$

(III-3) $V=Cl$, $R=CH_2CO_2H$, $M=-$

10

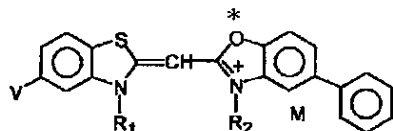


(III-4) $V=Cl$, $R=(CH_2)_3SO_3^-$, $M=HN^+(C_2H_5)_3$

20

(III-5) $V=CN$, $R=(CH_2)_2\underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{CH}}SO_3^-$, $M=Na^+$

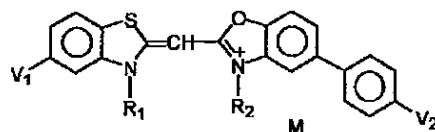
(III-6) $V=OCH_3$, $R=CH_2CONHSO_2CH_3$, $M=-$



(III-7) $V=Cl$, $R_1=R_2=(CH_2)_3SO_3^-$, $M=HN^+(C_2H_5)_3$

$$(III-8) \quad V=Cl, R_1=R_2=(CH_2)_2\underset{\substack{| \\ CH_3}}{CH}SO_3^-, M=HN^+(C_2H_5)_3$$

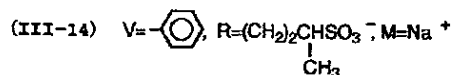
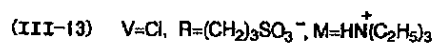
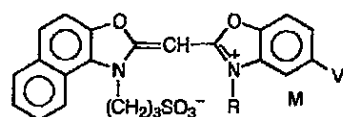
(III-9) $V=F$, $R_1=CH_2CONHSO_2CH_3$, $R_2=(CH_2)_3SO_3^-$, $M=-$



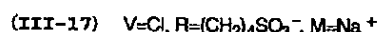
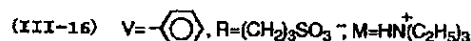
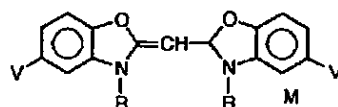
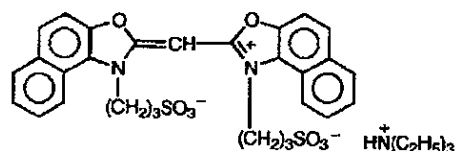
(III-10) $V_1=Cl$, $V_2=Br$, $R_1=R_2=(CH_2)_4SO_3^-$, $M=HN^+(C_2H_5)_3$

(III-11) $V_1 = \text{Br}$, $V_2 = \text{H}$, $R_1 = R_2 = (\text{CH}_2)_4\text{SO}_3^-$, $M = \text{HN}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_3$

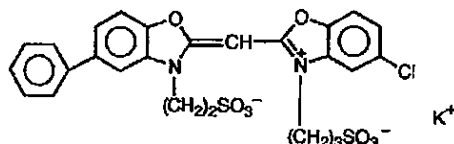
(III-12) $V_1 = \text{Br}$, $V_2 = \text{Br}$, $R_1 = R_2 = (\text{CH}_2)_4\text{SO}_3^-$, $M = \text{HN}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_3$



(III-15)



(III-18)



【0062】本発明の一般式(I)、(II)、(III)で表される化合物は、エフ・エム・ハーマー(F.M.Harmer)著「ヘテロサイクリック・コンパウンズ・シアニンダイズ・アンド・リレティッド・コンパウンズ(Heterocyclic Compounds-Cyanine Dyes and Related Compounds)」、ジョン・ウィリー・アンド・サンズ(John Wiley & Sons)社・ニューヨーク、ロンドン、1964年刊、デー・エム・スターマー(D.M.Sturmer)著「ヘテロサイクリック・コンパウンズ・スペシャル・トピックス・イン・ヘテロサイクリック・ケミストリー(Heterocyclic Compounds-Special Topics in heterocyclic chemistry)」、第18章、第14節、第482から515頁、ジョン・ウィリー・アンド・サンズ(John Wiley & Sons)社・ニューヨーク、ロンドン、1977年刊、「ロッド・ケミストリー・オブ・カーボン・コンパウンズ(Rod d's Chemistry of Carbon Compounds)」2nd.Ed.vol.1 V, part B, 1977刊、第15章、第369から422頁、エルセビア・サイエンス・パブリック・カンパニー*50

*・インク(Elsevier Science Publishing Company Inc.)社刊、ニューヨーク、などに記載の方法に基づいて合成することができる。

【0063】本発明の一般式(I)、(II)、(III)で表される増感色素は任意の比率で混合することが可能であるが、各層において、10モル%以上存在させることが好ましく、さらには20モル%以上存在させることが好ましい。

【0064】本発明の一般式(I)及び一般式(II)で表される増感色素からなる群から選択される増感色素少なくとも1種及び一般式(III)で表される増感色素少なくとも1種は、赤感性乳剤層、緑感性乳剤層、青感性乳剤層等のいずれの感色性層に含有させることもできるが、青感性乳剤層が好ましい。

【0065】また、本発明のカラー写真感光材料において、一般式(I)、(II)及び(III)で表される増感色素を各々少なくとも1種併用することが好ましい。

【0066】本発明の感光材料において用い得る乳剤は

沃臭化銀、臭化銀又は塩沃臭化銀平板状粒子乳剤が好ましい。

【0067】平板状ハロゲン化銀粒子（以下平板粒子ともいう）において、アスペクト比とはハロゲン化銀における厚みに対する直径の比を意味する。すなわち、個々のハロゲン化銀粒子の直径を厚みで除した値である。ここで、直径とは、ハロゲン化銀粒子を顕微鏡又は電子顕微鏡で観察したとき、粒子の投影面積と等しい面積を有する円の直径を指すものとする。

【0068】本発明のカラー写真感光材料は、支持体上に各々少なくとも1層の赤感性ハロゲン化銀乳剤層、緑感性ハロゲン化銀乳剤層、青感性ハロゲン化銀乳剤層を有するものであり、好ましくは、各ハロゲン化銀乳剤が感度の異なる2層以上のハロゲン化銀乳剤層から構成され、それぞれの2層以上のハロゲン化銀乳剤層の最も感度の高い乳剤層の少なくとも一層に含まれるハロゲン化銀粒子の全投影面積の50%以上が平板状ハロゲン化銀粒子であり、その平均アスペクト比が8以上であり、より好ましくは10以上であり、最も好ましくは12以上である。

【0069】本発明において平均アスペクト比とは乳剤中の全平板粒子のアスペクト比の平均値である。

【0070】アスペクト比の測定法の一例としては、レプリカ法による透過電子顕微鏡写真を撮影して個々の粒子の円相当直径と厚みを求める方法がある。この場合、厚みはレプリカの影（シャドウ）の長さから算出する。

【0071】本発明における平板粒子の形状は、通常、六角形である。六角形の形状とは平板粒子の主平面の形状が六角形であり、その隣接辺比率（最大辺長/最小辺長）が2以下の形状をなすことである。好ましくは、隣接辺比率が1.6以下、より好ましくは隣接辺比率が1.2以下である。下限は、1.0であることは言うまでもない。高アスペクト比粒子において特に、平板粒子中に三角平板粒子が増加する。三角平板粒子は、オストワルド熟成が進みすぎた場合に出現する。実質的に六角平板粒子を得るためには、この熟成を行う時間をできるだけ短くすることが好ましい。そのためには平板粒子の比率を核形成により高める工夫をしなければならない。斎藤による特開昭63-11928号に記載されているように、銀イオンと臭化物イオンをダブルジェット法により反応液中に添加する際、六角平板粒子の発生確率を高めるためには、銀イオン水溶液と臭化物イオン水溶液の一方もしくは、両方の溶液がゼラチンを含むことが好ましい。

【0072】本発明で用いる六角平板粒子は、核形成・オストワルド熟成・成長工程により形成される。これらいずれの工程も粒子サイズ分布の広がりを抑える上で重要であるが、左記の工程で生じたサイズ分布の広がりを後の工程で狭めることは不可能であるため、最初の核形成過程においてサイズ分布に広がりが生じないように注

意しなければならない。核形成過程において重要な点は、銀イオンと臭化物イオンをダブルジェット法により反応液中に添加し、沈殿を生じさせる核形成時間と、反応溶液の温度との関係である。斎藤による特開昭63-92942号には、単分散性を良くするために核形成時の反応溶液の温度は20~45℃の領域が好ましいと記載されている。また、ゾラ等による特開平2-222940号には、核形成時の好ましい温度は、60℃以下であると述べられている。

10 【0073】アスペクト比が大きく、かつ単分散な平板粒子を得る目的で、粒子形成中にゼラチンを追添加する場合がある。この時、使用するゼラチンは、特開平10-148897及び特開平11-143002に記載されている化学修飾ゼラチン（ゼラチン中の-NH₂基を化学修飾した際に、新たに-COOH基が少なくとも2個導入されたゼラチン）を用いるのが好ましい。この化学修飾ゼラチンは、ゼラチン中のアミノ基を化学修飾した際に新たにカルボキシル基を少なくとも二個以上導入されたことを特徴とするゼラチンであるが、トリメリット化ゼラチンを用いるのが好ましい、またコハク化ゼラチンを用いるのも好ましい。本ゼラチンは、成長工程前に添加することが好ましいが、さらに好ましくは核形成直後に添加するのが良い。添加量は、粒子形成中の全分散媒の重量に対して60%以上、好ましくは80%以上、特に好ましくは90%以上が良い。

【0074】平板粒子乳剤は沃臭化銀もしくは塩沃臭化銀より成る。塩化銀を含んでも良いが、好ましくは塩化銀含有率は8モル%以下、より好ましくは3モル%以下もしくは、0モル%である。沃化銀含有率については、平板粒子乳剤の粒子サイズの分布の変動係数が30%以下であることが好ましいので、沃化銀含有率は20モル%以下が好ましい。沃化銀含有率を低下させることにより平板粒子乳剤の円相当径の分布の変動係数は小さくすることが容易になる。特に平板粒子乳剤の粒子サイズの分布の変動係数は20%以下が好ましく、沃化銀含有率は10モル%以下が好ましい。

【0075】平板粒子乳剤は沃化銀分布について粒子内で構造を有していることが好ましい。この場合、沃化銀分布の構造は2重構造、3重構造、4重構造さらにはそれ以上の構造があり得る。

【0076】本発明において、平板粒子は転位線を有する。平板粒子の転位線は、例えばJ. F. Hamilton, Phot. Sci. Eng., 11, 57, (1967)やT. Shiozawa, J. Soc. Phot. Sci. Japan, 3, 5, 213, (1972)に記載の、低温での透過型電子顕微鏡を用いた直接的方法により観察することができる。すなわち乳剤から粒子に転位線が発生するほどの圧力をかけないよう注意して取り出したハロゲン化銀粒子を電子顕微鏡観察用のメッシュにのせ、電子線による損傷（プリントアウト

等)を防ぐように試料を冷却した状態で透過法により観察を行う。この時粒子の厚みが厚い程、電子線が透過しにくくなるので高圧型(0.25 μ mの厚さの粒子に対して200kV以上)の電子顕微鏡を用いた方がより鮮明に観察することができる。このような方法により得られた粒子の写真より、主平面に対して垂直方向から見た場合の各粒子についての転位線の位置および数を求めることができる。

【0077】本発明で用いる平板粒子の転位線の数は、1粒子当たり平均10本以上が好ましい。より好ましくは1粒子当たり平均20本以上である。転位線が密集して存在する場合、又は転位線が互いに交わって観察される場合には、1粒子当たりの転位線の数は明確には数えることができない場合がある。しかしながら、これらの場合においても、おおそ10本、20本、30本という程度には数えることが可能であり、明らかに、数本しか存在しない場合とは区別できる。転位線の数の1粒子当たりの平均数については100粒子以上について転位線の数を数えて、数平均として求める。数百に及ぶ転位線が認められる場合もある。

【0078】転位線は、例えば平板粒子の外周近傍に導入することができる。この場合転位は外周にほぼ垂直であり、平板粒子の中心から辺(外周)までの距離の長さのx%の位置から始まり外周に至るように転位線が発生している。このxの値は好ましくは10以上100未満であり、より好ましくは30以上99未満であり、最も好ましくは50以上98未満である。この時、この転位線の開始する位置を結んでつくられる形状は粒子形と相似に近いが、完全な相似形ではなく、ゆがむことがある。この型の転位数は粒子の中心領域には見られない。転位線の方向は結晶学的におおよそ(211)方向であるがしばしば蛇行しており、また互いに交わっていることもある。

【0079】また平板粒子の外周上の全域に渡ってほぼ均一に転位線を有していても、外周上の局所的な位置に転位線を有していてもよい。すなわち六角形平板ハロゲン化銀粒子を例にとると、6つの頂点の近傍のみに転位線が限定されていてもよいし、そのうちの1つの頂点近傍のみに転位線が限定されていてもよい。逆に6つの頂点近傍を除く辺のみに転位線が限定されていてもよい。

【0080】また平板粒子の平行な2つの主平面の中心を含む領域に渡って転位線が形成されていてもよい。主平面の全域に渡って転位線が形成されている場合には転位線の方向は主平面に垂直な方向から見ると結晶学的におおよそ(211)方向の場合もあるが(110)方向又はランダムに形成されている場合もあり、さらに各転位線の長さもランダムであり、主平面上に短い線として観察される場合と、長い線として辺(外周)まで到達して観察される場合がある。転位線は直線のこともあれば蛇行していることも多い。また、多くの場合互いに交わ

っている。

【0081】転位線の位置は以上のように外周上又は主平面上又は局所的な位置に限定されていてもよいし、これらが組み合わされて、形成されていてもよい。すなわち、外周上の主平面上に同時に存在していてもよい。

【0082】平板粒子に転位線を導入するには粒子内部に特定の高沃化銀相を設けることによって達成できる。この場合、高沃化銀相には、不連続に高沃化銀領域を設けてもよい。具体的には粒子内部の高沃化銀相は基盤粒子を調製した後、高沃化銀相を設けその外側を高沃化銀相より沃化銀含有率の低い相でカバーすることによって得られる。基盤の平板粒子の沃化銀含有率は高沃化銀相よりも低く、好ましくは0~20モル%、より好ましくは0~15モル%である。

【0083】粒子内部の高沃化銀相とは沃化銀を含むハロゲン化銀固溶体をいう。この場合のハロゲン化銀としては沃化銀、沃臭化銀、塩沃臭化銀が好ましいが、沃化銀又は沃臭化銀(当該高沃化銀相に含有されるハロゲン化銀に対する沃化銀含有率が10~40モル%)であることがより好ましい。この粒子内部の高沃化銀相(以下、内部高沃化銀相という)を基盤粒子の辺上、角上、面上のいずれかの場所に選択的に存在せしめるためには基盤粒子の生成条件および内部高沃化銀相の生成条件およびその外側をカバーする相の生成条件をコントロールすることが望ましい。基盤粒子の生成条件としてはpAg(銀イオン濃度の逆数の対数)およびハロゲン化銀溶剤の有無、種類および量、温度が重要な要因である。基盤粒子の成長時のpAgを8.5以下、より好ましくは8以下で行うことにより、後の内部高沃化銀相の生成時に、該内部高沃化銀相を基盤粒子の頂点近傍もしくは面上に選択的に存在せしめることができる。一方基盤粒子の成長時のpAgを8.5以上より好ましくは9以上で行うことにより、後の内部高沃化銀相の生成において、内部高沃化銀相を基盤粒子の辺上に存在せしめることができる。これらpAgのしきい値は温度およびハロゲン化銀溶剤の有無、種類および量によって上下に変化する。ハロゲン化銀溶剤として、例えばチオシアネートをを用いた場合にはこのpAgのしきい値は高い値の方向にずれる。成長時のpAgとして特に重要なものはその基盤粒子の成長の最終時のpAgである。一方、成長時のpAgが上記の値を満足しない場合においても、基盤粒子の成長後、該pAgに調整し、熟成することにより、内部高沃化銀相の選択位置をコントロールすることも可能である。この時、ハロゲン化銀溶剤としてアンモニア、アミン化合物、チオ尿素誘導体、チオシアネート塩が有効である。内部高沃化銀相の生成はいわゆるコンバージョン法を用いることができる。この方法には、粒子形成途中に、その時点での粒子あるいは粒子の表面近傍を形成しているハロゲンイオンより、銀イオンをつくる塩の溶解度が小さいハロゲンイオンを添加する方法など

があるが、本発明においては、添加する溶解度の小さいハロゲンイオンがその時点の粒子の表面積に対してある値（ハロゲン組成に関係する）以上の量であることが好ましい。たとえば粒子形成途中においてその時点のハロゲン化銀粒子の表面積に対してある量以上のKI量を添加することが好ましい。具体的には 8.2×10^{-5} モル/ m^2 以上の沃化物塩を添加することが好ましい。

【0084】より好ましい内部高沃化銀相の生成法は沃化物塩を含むハロゲン化物塩水溶液の添加と同時に銀塩水溶液を添加する方法である。例えばKI水溶液の添加と同時に AgNO_3 水溶液をダブルジェットで添加する。この時KI水溶液と AgNO_3 水溶液の添加開始時間と添加終了時間はお互いにずれて前後していてもよい。KI水溶液に対する AgNO_3 水溶液の添加モル比は0.1以上が好ましく、0.5以上がより好ましい。さらに好ましくは1以上である。系中のハロゲンイオンおよび添加沃素イオンに対して AgNO_3 水溶液の総添加モル量が銀過剰領域となってもよい。これらの沃素イオンを含むハロゲン化物水溶液の添加と銀塩水溶液とのダブルジェットによる添加時のpAgは、ダブルジェットでの添加時間に伴って減少することが好ましい。添加開始前のpAgは、6.5以上13以下が好ましい。より好ましくは7.0以上11以下が好ましい。添加終了時のpAgは6.5以上10.0以下が最も好ましい。

【0085】以上の方法を実施する際には、混合系のハロゲン化銀の溶解度が極力低い方が好ましい。したがって高沃化銀相を形成する時の混合系の温度は30℃以上80℃以下が好ましいが、より好ましくは30℃以上70℃以下である。

【0086】さらに好ましくは内部高沃化銀相の形成は微粒子沃化銀又は微粒子沃臭化銀又は微粒子塩沃化銀又は微粒子塩沃臭化銀を添加して行うことができる。特に微粒子沃化銀を添加して行うことが好ましい。これら微粒子は通常0.01 μm 以上0.1 μm 以下の粒子サイズであるが、0.01 μm 以下又は0.1 μm 以上の粒子サイズの微粒子も、用いることができる。これら微粒子ハロゲン化銀粒子の調製方法に関しては特開平1-183417号、同2-44335号、同1-183644号、同1-183645号、同2-43534号および同2-43535号に関する記載を参考にすることができる。これら微粒子ハロゲン化銀を添加して熟成することにより内部高沃化銀相を設けることが可能である。熟成して微粒子を溶解する時には、前述したハロゲン化銀溶剤を用いることも可能である。これら添加した微粒子は直ちに全て溶解して消失する必要はなく、最終粒子が完成した時に溶解消失していればよい。

【0087】内部高沃化銀相の位置は粒子の投影される六角形等の中心から測り、粒子全体の銀量に対して5モル%以上100モル%未満の範囲に存在することが好ま

しく、さらに好ましくは20モル%以上95モル%未満、特に50モル%以上90モル%未満の範囲内であることが好ましい。これら内部高沃化銀相を形成するハロゲン化銀の量は銀量にして粒子全体の銀量の50モル%以下であり、より好ましくは20モル%以下である。これら高沃化銀相に関してはハロゲン化銀乳剤製造の処方値であって、最終粒子のハロゲン組成を種々の分析法にて測定した値ではない。内部高沃化銀相は最終粒子においては、シェル付け過程における再結晶等により消失してしまうことがよくあり、上記の銀量は全てその処方値に関するものである。

【0088】したがって最終粒子においては転位線の観測は上述した方法によって容易に行えるが、転位線の導入のために導入した内部沃化銀相は、境界の沃化銀組成が連続的に変化するため明確な相としては確認することができない場合が多い。粒子各部のハロゲン組成についてはX線回析、EPMA（XMAという名称もある）法（電子線でハロゲン化銀粒子を走査してハロゲン化銀組成を検出する方法）、ESCA（XPSという名称もある）法（X線を照射し粒子表面から出て来る光電子を分光する方法）などを組み合わせることにより確認することができる。

【0089】内部高沃化銀相をカバーする外側の相は高沃化銀相の沃化銀含有率よりも低く、好ましくは沃化銀含有率は、当該カバーする外側の相に含有されるハロゲン化銀量に対して0~30モル%、より好ましくは0~20モル%、最も好ましくは0~10モル%である。

【0090】内部高沃化銀相をカバーする外側の相の形成時の温度、pAgは任意であるが、好ましい温度は30℃以上、80℃以下である。最も好ましくは35℃以上70℃以下である。好ましいpAgは6.5以上11.5以下である。前述したハロゲン化銀溶剤を用いると好ましい場合もあり、最も好ましいハロゲン化銀溶剤はチオシアネート塩である。

【0091】さらに、平板粒子に転位線を導入する別の方法には、特開平6-11782に記載されているように沃化物イオン放出剤を用いる方法もあり、好ましく用いられる。

【0092】この転位線を導入する方法と、前述した転位線を導入する方法を適宜、組み合わせて用いて転位線を導入することも可能である。

【0093】本発明で用いるハロゲン化銀粒子の粒子間ヨード分布の変動係数は20%以下であることが好ましい。より好ましくは15%以下であり、特に好ましくは10%以下である。個々のハロゲン化銀のヨード含有率分布の変動係数が20%より大きい場合は、硬調ではなく、圧力を加えたときの感度の減少も大きくなってしまい好ましくない。

【0094】本発明で用いる粒子間ヨード分布の狭いハロゲン化銀粒子の製造方法それ自体は、公知のいずれの

方法、例えば特開平1-183417等に示されているような微粒子を添加する方法、特開平2-68538に示されているような沃化物イオン放出剤を用いる方法を単独、もしくは組み合わせて用いることができる。

【0095】本発明で用いるハロゲン化銀粒子は、粒子間ヨード分布の変動係数が20%以下であることが好ましいが、粒子間ヨード分布を単分散化する最も好ましい方法として、特開平3-213845に記載されている方法を用いることができる。すなわち、95モル%以上の沃化銀を含有する微細なハロゲン化銀粒子が、反応容器の外に設けられた混合器において、水溶性銀塩の水溶液及び水溶性ハライド(95モル%以上のヨードイオンを含有する)の水溶液を混合して形成され、かつ形成後ただちに該反応容器中に供給されることで、単分散な粒子間ヨード分布を達成することが可能である。ここで、反応容器とは平板状ハロゲン化銀粒子の核形成及び/又は結晶成長を起こさせる容器をいう。

【0096】混合器で調製されて添加する方法及びそれに用いる調製手段は特開平3-213845に記載されているように、以下の三つの技術を用いることができ

る。

【0097】①混合器で微粒子を形成した後、ただちにそれを反応容器に添加する。

②混合器で強力かつ効率のよい攪拌を行う。

③保護コロイド水溶液の混合器への注入。

【0098】上記③で用いる保護コロイドは、単独で混合器に注入してもよいし、ハロゲン塩水溶液又は硝酸銀水溶液に保護コロイドを含有させて混合器に注入してもよい。保護コロイドの濃度は1重量%以上、好ましくは2~5重量%である。本発明に用いられるハロゲン化銀粒子に対して保護コロイド作用を有する高分子化合物としては、ポリアクリルアミドポリマー、アミノポリマー、チオエーテル基を有するポリマー、ポリビニルアルコール、アクリル酸ポリマー、ヒドロキシキノリンを有するポリマー、セルロース、澱粉、アセタール、ポリビニルピリドン、三元ポリマーなどがあるが、低分子量ゼラチンを用いるのが好ましい。低分子量ゼラチンの分子量は、30000以下がよく、さらに好ましくは10000である。

【0099】微細なハロゲン化銀粒子を調製する際の粒子形成温度は、35℃以下が好ましく、特に好ましくは25℃以下である。微細なハロゲン化銀粒子を添加する反応容器の温度は50℃以上、好ましくは60℃以上、さらに好ましくは70℃以上である。

【0100】本発明において用いられる微細なサイズのハロゲン化銀の粒子サイズは粒子をメッシュにのせてそのまま透過型電子顕微鏡によって確認できる。本発明で用いる微粒子のサイズは0.3μm以下、好ましくは0.1以下、特に好ましくは0.01μm以下である。この微細なハロゲン化銀は他のハロゲンイオン、銀イオ

ンの添加と同時に添加してもよいし、微細なハロゲン化銀のみが添加されてもよい。微細なハロゲン化銀粒子は全ハロゲン化銀に対して0.005~20モル%、好ましくは0.01~10モル%の範囲で混合される。

【0101】個々の粒子の沃化銀含有率はX線マイクロアナライザーを用いて、一個一個の粒子の組成を分析することで測定できる。粒子間ヨード分布の変動係数とは少なくとも100個、より好ましくは200個、特に好ましくは300個以上の乳剤粒子の沃化銀含有率を測定した際の沃化銀含有率の標準偏差と平均沃化銀含有率を用いて関係式

(標準偏差/平均沃化銀含有率)×100=変動係数で定義される値である。個々の粒子の沃化銀含有率測定

は例えば欧州特許第147,868号に記載されている。個々の粒子の沃化銀含有率 Y_i (モル%)と各粒子の球相当径 X_i (ミクロン)の間には、相関がある場合と無い場合があるが、相関が無いことが望ましい。本発明で用いる粒子のハロゲン化銀組成に関する構造については、例えば、X線回折、EPMA(XMAという名称もある)法(電子線でハロゲン化銀粒子を走査して、ハロゲン化銀組成を検出する方法)、ESCA(XPSという名称もある)法(X線を照射して粒子表面から出てくる光電子を分光する方法)を組み合わせることにより確認することができる。本発明において沃化銀含有率を測定する際、粒子表面とは、表面より50Å程度の深さの領域のことを言い、粒子内部とは上記の表面以外の領域を言う。このような粒子表面のハロゲン組成は、通常ESCA法により測定することができる。

【0102】本発明には前述の平板状粒子のほかに立方体、8面体、14面体などの正常晶粒子や不定形の実晶粒子を使用することができる。

【0103】本発明のハロゲン化銀感光材料において用いる乳剤はセレン増感することが好ましい。

【0104】本発明で用いられるセレン増感剤としては、従来公知の特許に開示されているセレン化合物を用いることができる。通常、不安定型セレン化合物および/又は非不安定型セレン化合物は、これを添加して高温、好ましくは40℃以上で乳剤を一定時間攪拌することにより用いられる。不安定型セレン化合物としては、特公昭44-15748号、特公昭43-13489号、特開平4-25832号、特開平4-109240号などに記載の化合物を用いることが好ましい。

【0105】具体的な不安定セレン増感剤としては、例えばイソセレノシアネート類(例えばアリルイソセレノシアネートの如き脂肪族イソセレノシアネート類)、セレノ尿素類、セレノケトン類、セレノアミド類、セレノカルボン酸類(例えば、2-セレノプロピオン酸、2-セレノ酪酸)、セレノエステル類、ジアシルセレニド類(例えば、ビス(3-クロロ-2,6-ジメトキシベンゾイル)セレニド)、セレノホスフェート類、ホスフィ

ンセレンニド類、コロイド状金属セレンがあげられる。

【0106】不安定型セレン化合物の好ましい類型を上
に述べたが、これらは限定的なものではない。写真乳剤
の増感剤としての不安定型セレン化合物といえば、セ
レンが不安定である限り該化合物の構造はさして重要な
ものではなく、セレン増感剤分子の有機部分はセレンを担
持し、それを不安定な形で乳剤中に存在せしめる以外何
らの役割をもたないことが、当業者には一般に理解され
ている。本発明においては、かかる広範な概念の不安定
セレン化合物が有利に用いられる。

【0107】本発明で用いられる非不安定型セレン化合
物としては、特公昭46-4553号、特公昭52-3
4492号および特公昭52-34491号に記載の化
合物が用いられる。非不安定型セレン化合物としては、
例えば亜セレン酸、セレンシアン化カリウム、セレナゾ
ール類、セレナゾール類の四級塩、ジアリールセレニ
ド、ジアリールジセレンニド、ジアルキルセレンニド、ジ
アルキルジセレンニド、2-セレナゾリジンジオン、2-セ
レノオキサゾリジンジオンおよびこれらの誘導体があげ
られる。

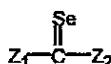
【0108】これらのセレン化合物のうち、好ましくは
以下の一般式(A)および(B)があげられる。

【0109】一般式(A)

【0110】

【化14】

一般式(A)



【0111】式中、Z₁およびZ₂はそれぞれ同じでも異
なっているように、アルキル基(例えば、メチル、エチ
ル、n-ブチル、アダマンチル、t-オクチル)、アル
ケニル基(例えば、ビニル、プロペニル)、アラルキ
ル基(例えば、ベンジル、フェネチル)、アリール基(例
えば、フェニル、ペンタフルオロフェニル、4-クロロ
フェニル、3-ニトロフェニル、4-オクチルスルファ
モイルフェニル、α-ナフチル)、複素環基(例えば、
2-ピリジル、3-チエニル、2-フリル、2-イミダ
ゾリル)、-NR₁(R₂)、-OR₃又は-SR₄を表
す。

【0112】R₁、R₂、R₃およびR₄はそれぞれ同じで
も異なっているように、水素原子、アルキル基、アラル
キル基、アリール基、複素環基又はアシル基を表す。ア
ルキル基、アラルキル基、アリール基又は複素環基とし
ては、Z₁と同様な例があげられる。ただし、R₁および
R₂は水素原子又はアシル基(例えば、アセチル、プロ
パノイル、ベンゾイル、ヘプタフルオロブタノイル、ジ
フルオロアセチル、4-ニトロベンゾイル、α-ナフト
イル、4-トリフルオロメチルベンゾイル)であっても
よい。

【0113】一般式(A)中、好ましくは、Z₁はアル
キル基、アリール基又は-NR₁(R₂)を表し、Z₂は
-NR₅(R₆)を表す。R₁、R₂、R₅およびR₆はそれ
ぞれ同じも異なっているように、水素原子、アルキル
基、アリール基又はアシル基を表す。

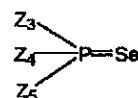
【0114】一般式(A)は、より好ましくは、N、N
-ジアルキルセレン尿素、N、N、N'-トリアルキル
-N'-アシルセレン尿素、テトラアルキルセレン尿
素、N、N-ジアルキル-アリールセレンアミド、N-
アルキル-N-アリール-アリールセレンアミドを表
す。

【0115】一般式(B)

【0116】

【化15】

一般式(B)



20 【0117】式中Z₃、Z₄およびZ₅はそれぞれ同じで
も異なっているように、アルキル基、アルケニル基、ア
ルキニル基、アラルキル基、アリール基、複素環基、-
OR₇、-NR₈(R₉)、-SR₁₀、-SeR₁₁、X、
水素原子を表す。

【0118】R₇、R₁₀およびR₁₁はアルキル基、アル
ケニル基、アルキニル基、アラルキル基、アリール基、
複素環基、水素原子又はカチオンを表し、R₈およびR₉
はアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキ
ル基、アリール基、複素環基又は水素原子を表し、Xは
ハロゲン原子を表す。

30 【0119】一般式(B)において、Z₃、Z₄、Z₅、
R₇、R₈、R₉、R₁₀およびR₁₁で表されるアルキル
基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基は、直
鎖、分岐又は環状のアルキル基、アルケニル基、アルキ
ニル基、アラルキル基(例えば、メチル、エチル、n-
プロピル、イソプロピル、n-ブチル、n-ブチル、n-
オクチル、n-デシル、n-ヘキサデシル、シクロペ
ンチル、シクロヘキシル、アリル、2-ブテニル、3-
ペンテニル、プロパルギル、3-ペンチニル、ベンジ
ル、フェネチル)を表す。

40 【0120】一般式(B)において、Z₃、Z₄、Z₅、
R₇、R₈、R₉、R₁₀およびR₁₁で表されるアリール基
は、単環又は縮環のアリール基(例えば、フェニル、ペ
ンタフルオロフェニル、4-クロロフェニル、3-スル
ホフェニル、α-ナフチル、4-メチルフェニル)を表
す。

50 【0121】一般式(B)において、Z₃、Z₄、Z₅、
R₇、R₈、R₉、R₁₀およびR₁₁で表される複素環基
は、窒素原子、酸素原子又は硫黄原子のうち少なくとも
一つを含む3~10員環の、飽和もしくは不飽和の複素

31

環基（例えば、2-ビリジル、3-チエニル、2-フリル、2-チアゾリル、2-イミダゾリル、2-ベンズイミダゾリル）を表し、縮環していてもよい。

【0122】一般式（B）において、 R_7 、 R_{10} および R_{11} で表されるカチオンはアルカリ金属原子（例えば、 Na^+ 、 K^+ ）又はアンモニウムを表す。また、Xで表されるハロゲン原子は、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子又は沃素原子を表す。

【0123】一般式（B）において、好ましくは、 Z_3 、 Z_4 又は Z_5 はアルキル基、アリール基又は $-OR_7$ * 10

32

*を表し、 R_7 はアルキル基又はアリール基を表す。

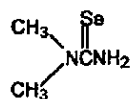
【0124】一般式（B）は、より好ましくは、トリアルキルホスフィンセレンニド、トリアリールホスフィンセレンニド、トリアルキルセレンホスフェート又はトリアリールセレンホスフェートを表す。

【0125】以下に一般式（A）および（B）で表される化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0126】

【化16】

1.



2.



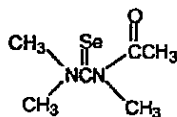
3.



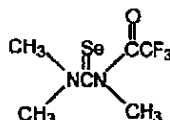
4.



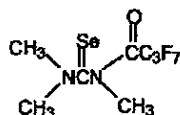
5.



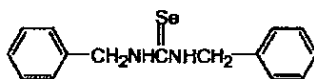
6.



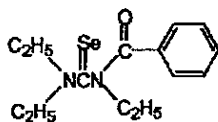
7.



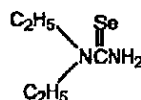
8.



9.

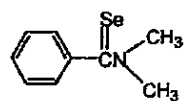


10.

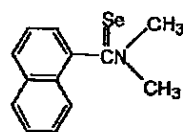


【0127】

※ ※【化17】

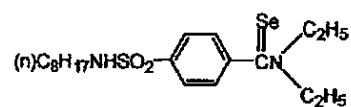
33
11.

12.



34

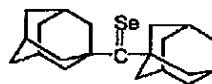
13.



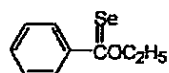
14.



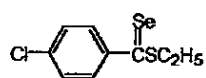
15.



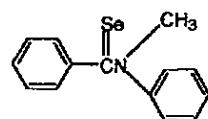
16.



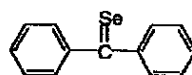
17.



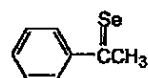
18.



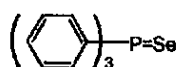
19.



20.

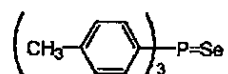


21.

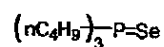


【0128】

* * 【化18】

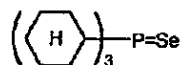
35
22.

23.

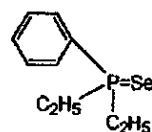


36

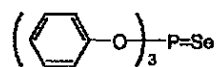
24.



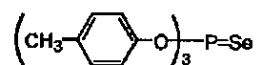
25.



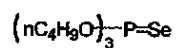
26.



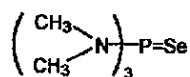
27.



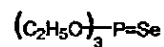
28.



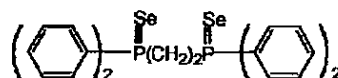
29.



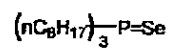
30.



31.

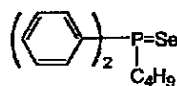


32.

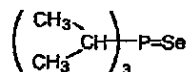


【0129】

* * 【化19】

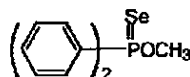
37
33.

34.

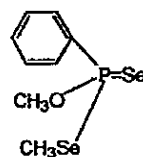


38

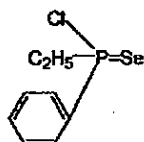
35.



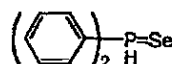
36.



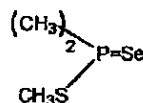
37.



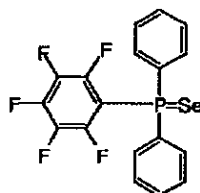
38.



39.



40.



【0130】これらのセレン増感剤は水又はメタノール、エタノールなどの有機溶媒の単独又は混合溶媒に溶解して、化学増感時に添加される。使用されるセレン増感剤は1種に限られず、上記セレン増感剤の2種以上を併用して用いることができる。不安定セレン化合物と不安定セレン化合物との併用は好ましい。

【0131】本発明に使用されるセレン増感剤の添加量は、用いるセレン増感剤の活性度、ハロゲン化銀の種類や大きさ、熟成の温度および時間などにより異なるが、好ましくは、ハロゲン化銀1モル当り 2×10^{-6} モル以上 5×10^{-6} 以下である。セレン増感剤を用いた場合の化学増感の温度は、好ましくは40℃以上であり、且つ80℃以下である。pAgおよびpHは任意である。例えばpHについては、4から9までの広い範囲で本発明の効果が得られる。

【0132】セレン増感は、ハロゲン化銀溶剤の存在下で行うことにより、より効果的に達成される。

【0133】本発明で用いることができるハロゲン化銀溶剤としては、例えば米国特許第3,271,157号、同第3,531,289号、同第3,574,628号、特開昭54-1019号、同54-158917号に記載された(a)有機チオエーテル類、例えば特開*50

*昭53-82408号、同55-77737号、同55-2982号に記載された(b)チオ尿素誘導体、特開昭53-144319号に記載された(c)酸素又は硫黄原子と窒素原子とにはさまれたチオカルボニル基を有するハロゲン化銀溶剤、特開昭54-100717号に記載された(d)イミダゾール類、(e)亜硫酸塩、(f)チオシアネートが挙げられる。

【0134】特に好ましいハロゲン化銀溶剤としては、チオシアネートおよびテトラメチルチオ尿素がある。また、用いられる溶剤の量は種類によっても異なるが、例えばの場合、好ましい量はハロゲン化銀1モル当り 1×10^{-4} モル以上であり、且つ 1×10^{-2} モル以下である。

【0135】本発明で用いる乳剤は、セレン増感と併せて金増感を施すことが好ましい。金増感の金増感剤としては、金の酸化数が+1価でも+3価でもよく、金増感剤として通常用いられる金化合物を用いることができる。代表的な例としては、例えば塩化金酸塩、カリウムクロロオーレート、オーリックトリクロライド、カリウムオーリックチオシアネート、カリウムヨードオーレート、テトラシアノオーリックアシド、アンモニウムオーロチオシアネート、ピリジルトリクロロゴールド、硫化

金、金セレン化物が挙げられる。金増感剤の添加量は種々の条件により異なるが、目安としてはハロゲン化銀1モル当たり 1×10^{-7} モル以上であり、且つ、 5×10^{-5} モル以下が好ましい。

【0136】本発明で用いる乳剤は、化学増感において硫黄増感を併用することが望ましい。

【0137】硫黄増感は、通常、硫黄増感剤を添加して、高温、好ましくは 40°C 以上で乳剤を一定時間攪拌することにより行われる。

【0138】上記の硫黄増感には、硫黄増感剤として公知のものをを用いることができる。例えばチオ硫酸塩、アリルチオカルバミドチオ尿素、アリルイソチアシアネート、シスチン、p-トルエンチオスルホン酸塩、ローダニンなどが挙げられる。その他、例えば米国特許第1,574,944号、同第2,410,689号、同第2,278,947号、同第2,728,668号、同第3,501,313号、同第3,656,955号、ドイツ特許1,422,869号、特公昭56-24937号、特開昭55-45016号公報に記載されている硫黄増感剤も用いることができる。硫黄増感剤の添加量は、乳剤の感度を効果的に増大させるのに十分な量でよい。この量は、pH、温度、ハロゲン化銀粒子の大きさなどの種々の条件の下で相当の範囲にわたって変化するが、ハロゲン化銀1モル当たり 1×10^{-7} モル以上、 5×10^{-5} モル以下が好ましい。

【0139】本発明の感光材料において用いるハロゲン化銀乳剤を粒子形成中、粒子形成後でかつ化学増感前あるいは化学増感中、あるいは化学増感後に還元増感することもできる。

【0140】還元増感としては、ハロゲン化銀乳剤に還元増感剤を添加する方法、銀熱成と呼ばれるpAg1~7の低pAgの雰囲気中で成長又は、熱成させる方法、高pH熱成と呼ばれるpH8~11の高pHの雰囲気中で成長又は熱成させる方法のいずれを選ぶことができる。また2つ以上の方法を併用することもできる。

【0141】還元増感剤を添加する方法は還元増感のレベルを微妙に調節できる点で好ましい方法である。

【0142】還元増感剤として例えば、第一錫塩、アスコルビン酸およびその誘導体、アミンおよびポリアミン類、ヒドラジン誘導体、ホルムアミジンスルフィン酸、シラン化合物、ボラン化合物などが公知である。本発明において、還元増感にはこれら公知の還元増感剤を選んで用いることができ、また2種以上の化合物を併用することもできる。還元増感剤として塩化第一錫、二酸化チオ尿素、ジメチルアミンボラン、アスコルビン酸およびその誘導体が好ましい化合物である。還元増感剤の添加量は乳剤製造条件に依存するので添加量を選ぶ必要があるが、ハロゲン化銀1モル当たり 10^{-7} ~ 10^{-3} モルの範囲が適当である。

【0143】還元増感剤は水あるいはアルコール類、グ

リコール類、ケトン類、エステル類、アミド類のような有機溶媒に溶かし粒子成長中に添加される。あらかじめ反応容器に添加するのもよいが、粒子成長の適当な時期に添加する方が好ましい。また水溶性銀塩あるいは水溶性アルカリハライドの水溶液にあらかじめ還元増感剤を添加しておき、これらの水溶液を用いてハロゲン化銀粒子を沈澱せしめてもよい。また粒子成長に伴って還元増感剤の溶液を何回かに分けて添加しても連続して長時間添加するのも好ましい方法である。

【0144】本発明の感材で用いる乳剤の製造工程中に銀に対する酸化剤を用いることが好ましい。銀に対する酸化剤とは、金属銀に作用してこれを銀イオンに変換せしめる作用を有する化合物をいう。特にハロゲン化銀粒子の形成過程および化学増感過程において副生するきわめて微小な銀粒子を、銀イオンに変換せしめる化合物が有効である。ここで生成する銀イオンは、ハロゲン化銀、硫化銀、セレン化銀のように水に難溶の銀塩を形成してもよく、又、硝酸銀のように水に易溶の銀塩を形成してもよい。銀に対する酸化剤は、無機物であっても、有機物であってもよい。無機の酸化剤としては、オゾン、過酸化水素およびその添加物（例えば、 $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $2\text{NaCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）、ペルオキシ酸塩（例えば $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_6$ 、 $\text{K}_2\text{P}_2\text{O}_8$ ）、ペルオキシ錯体化合物（例えば、 $\text{K}_2[\text{Ti}(\text{O}_2)_2\text{C}_2\text{O}_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $4\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Ti}(\text{O}_2)_2 \cdot \text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_3[\text{VO}(\text{O}_2)(\text{C}_2\text{H}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ ）、過マンガン酸塩（例えば、 KMnO_4 ）、クロム酸塩（例えば、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ）のような酸素塩、沃素や臭素のようなハロゲン元素、過ハロゲン酸塩（例えば過沃素酸カリウム）、高原子価の金属の塩（例えば、ヘキサシアノ第二鉄酸カリウム）、及びチオスルホン酸塩などがある。

【0145】また、有機の酸化剤としては、p-キノンのようなキノン類、過酢酸や過安息香酸のような有機過酸化物、活性ハロゲンを放出する化合物（例えば、N-ブロムサクシイミド、クロラミンT、クロラミンB）が例として挙げられる。

【0146】本発明において、好ましい酸化剤は、オゾン、過酸化水素およびその付加物、ハロゲン元素、チオスルホン酸塩のような無機酸化剤及びキノン類のような有機酸化剤である。

【0147】前述の還元増感と銀に対する酸化剤を併用するのは好ましい態様である。酸化剤を用いたのち還元増感を施す方法、その逆方法あるいは両者を同時に共存させる方法を用いることができる。これらの方法は粒子形成工程でも化学増感工程でも適用できる。

【0148】本発明の写真感光材料において用いる乳剤は、本発明の一般式(I)~(III)に規定する増感色素以外のメチン色素類その他によって分光増感されることがで

きる。用いられる色素には、シアニン色素、メロシアニン色素、複合シアニン色素、複合メロシアニン色素、ホロポーラーシアニン色素、ヘミシアニン色素、スチリル色素およびヘミオキソノール色素が含まれる。特に有用な色素は、シアニン色素、メロシアニン色素及び複合メロシアニン色素に属する色素である。これらの色素類は、塩基性異節環核としてシアニン色素類に通常利用される核のいずれを含むものであってもよい。その様な核として、例えばピロリン核、オキサゾリン核、チアゾリン核、ピロール核、オキサゾール核、チアゾール核、セレナゾール核、イミダゾール核、テトラゾール核、ピリジン核；これらの核に脂環式炭化水素環が融合した核；及びこれらの核に芳香族炭化水素環が融合した核、即ち、インドレニン核、ベンズインドレニン核、インドール核、ベンズオキサゾール核、ナフトオキサゾール核、ベンゾチアゾール核、ナフトチアゾール核、ベンゾセレナゾール核、ベンズイミダゾール核、キノリン核を挙げることができる。これらの核は炭素原子上に置換基を有していてもよい。

【0149】メロシアニン色素又は複合メロシアニン色素にはケトメチレン構造を有する核として、ピラゾリン-5-オン核、チオヒダントイン核、2-チオオキサゾリジン-2, 4-ジオン核、チアゾリジン-2, 4-ジオン核、ローダニン核、チオバルビツール酸核のような5~6員異節環核を有することができる。

【0150】これらの増感色素は単独に用いてもよいが、それらの組合せを用いてもよく、増感色素の組合せは特に、強色増感の目的でしばしば用いられる。その代表例は米国特許第2, 688, 545号、同2, 977, 229号、同3, 397, 060号、同3, 522, 0523号、同3, 527, 641号、同3, 617, 293号、同3, 628, 964号、同3, 666, 480号、同3, 672, 898号、同3, 679, 4283号、同3, 703, 377号、同3, 769, 301号、同3, 814, 609号、同3, 837, 862号、同4, 026, 707号、英国特許第1, 344, 281号、同1, 507, 803号、特公昭43-4936号、同53-12375号、特開昭52-110618号、同52-109925号に記載されている。

【0151】増感色素とともに、それ自身分光増感作用をもたない色素あるいは可視光を実質的に吸収しない物質であって、強色増感を示す物質を乳剤中に含んでもよい。

【0152】増感色素を乳剤中に添加する時期は、これまで有用であると知られている乳剤調製の如何なる段階であってもよい。もっとも普通には化学増感の完了後塗布前までの時期に行なわれるが、米国特許第3, 628, 969号及び同第4, 225, 666号に記載されているように化学増感剤と同時期に添加し分光増感を化

学増感と同時に行なうことも、特開昭58-113928号に記載されているように化学増感に先立って行なうことも出来、またハロゲン化銀粒子沈澱生成の完了前に添加し分光増感を開始することも出来る。更にまた米国特許第4, 225, 666号に教示されているようにこれらの増感色素を分けて添加すること、即ちこれらの増感色素の一部を化学増感に先立って添加し、残部を化学増感の後で添加することも可能であり、米国特許第4, 183, 756号に開示されている方法を始めとしてハロゲン化銀粒子形成中のどの時期であってもよい。

【0153】複数の増感色素を添加する場合は、それぞれを別々にポーズをおいて添加する方法や混合して添加する方法、1種の増感色素の一部を先行して添加し、残りを他の増感色素と混合して添加する方法など、選択した増感色素種および所望の分光感度によって最適のものを選択することができる。

【0154】増感色素は、添加層中のハロゲン化銀1モル当り、 $4 \times 10^{-6} \sim 8 \times 10^{-3}$ モルで用いることができるが、より好ましいハロゲン化銀粒子サイズ0.2~1.2 μm の場合はハロゲン化銀1モル当たり約 $5 \times 10^{-5} \sim 2 \times 10^{-3}$ モルがより有効である。

【0155】本発明において用いるハロゲン化銀粒子は、双晶面間隔が0.017 μm 以下であることが好ましい。より好ましくは0.007~0.017 μm であり、特に好ましくは0.007~0.015 μm である。

【0156】本発明で用いるハロゲン化銀乳剤は、化学増感時に予め調製した沃臭化銀乳剤を添加し、溶解させることで経時中のカブリを改善することができる。添加時期は化学増感時ならいつでも良いが、最初に沃臭化銀乳剤を添加して溶解させた後、続いて増感色素及び化学増感剤の順に添加するのが好ましい。使用する沃臭化銀乳剤のヨード含量は、ホスト粒子の表面ヨード含量より低濃度のヨード含量の沃臭化銀乳剤であり、好ましくは純臭化銀乳剤である。この沃臭化銀乳剤のサイズは、完全に溶解させられるならばサイズに制限はないが、好ましくは球相当直径0.1 μm 以下、より好ましくは0.05 μm 以下である。沃臭化銀乳剤の添加量は、用いるホスト粒子により変化するが、基本的には銀1モルに対して、0.005~5モル%が好ましく、より好ましくは0.1~1モル%である。

【0157】本発明で用いる乳剤には、ヘキサシアノ鉄(II)錯体及びヘキサシアノルテニウム錯体(以下、単に「金属錯体」ともいう)を添加することが好ましい。これらの金属錯体の添加量は、ハロゲン化銀1モル当たり 10^{-7} モル以上、かつ 10^{-3} モル以下であることが好ましく、ハロゲン化銀1モル当たり、 1.0×10^{-5} モル以上、かつ 5×10^{-4} モル以下であることが更に好ましい。

【0158】本発明に用いる金属錯体は、ハロゲン化銀

粒子の調製、つまり核形成、成長、物理熱成、化学増感の前後のどの段階で添加し含有させてもよい。また、数回にわたって分割して添加し含有させてもよい。しかしながら、ハロゲン化銀粒子中に含有される金属錯体の全含有量の50%以上が用いるハロゲン化銀粒子の最表面から銀量で1/2以内の層に含有されることが好ましい。ここで述べた金属錯体を含む層の更に外側に金属錯体を含まない層を設けてもよい。

【0159】これらの金属錯体は水又は適当な溶媒で溶解して、ハロゲン化銀粒子の形成時に反応溶液中に直接添加するか、ハロゲン化銀粒子を形成するためのハロゲン化物水溶液中、銀塩水溶液中、あるいはそれ以外の溶液中に添加して粒子形成を行う事により含有させるのが好ましい。また、あらかじめ金属錯体を含有させたハロゲン化銀微粒子を添加溶解させ、別のハロゲン化銀粒子上に沈積させることによって、これらの金属錯体を含有させることも好ましく行われる。

【0160】これらの金属錯体を添加するときの反応溶液中の水素イオン濃度は $\text{pH}=1$ 以上 10 以下が好ましく、さらに好ましくは pH が 3 以上 7 以下である。

【0161】本発明の感光材料は、支持体上に少なくとも1層の赤感性、緑感性及び青感性の各感光性層が設けられていればよい。典型的な例としては、支持体上に、実質的に感色性は同じであるが感光度の異なる複数のハロゲン化銀乳剤層から成る感光性層を少なくとも1つ有するハロゲン化銀写真感光材料である。該感光性層は青色光、緑色光及び赤色光の何れかに感色性を有する単位感光性層であり、多層ハロゲン化銀カラー写真感光材料においては、一般に単位感光性層の配列が、支持体側から順に赤感色性層、緑感色性層、青感色性の順に設置される。しかし、目的に応じて上記設置順が逆であっても、また同一感色性層中に異なる感光性層が挟まれたような設置順をもとり得る。上記のハロゲン化銀感光性層の間および最上層、最下層には非感光性層を設けてもよい。これらには、後述のカプラー、DIR化合物、混色防止剤等が含まれていてもよい。各単位感光性層を構成する複数のハロゲン化銀乳剤層は、DE 1, 121, 470あるいはGB 923, 045に記載されているように高感度乳剤層、低感度乳剤層の2層を、支持体に向かって順次感光度が低くなる様に配列するのが好ましい。また、特開昭57-112751、同62-200350、同62-206541、同62-206543に記載されているように支持体より離れた側に低感度乳剤層、支持体に近い側に高感度乳剤層を設置してもよい。

【0162】具体例として支持体から最も遠い側から、低感度青感光性層(BL)/高感度青感光性層(BH)/高感度緑感光性層(GH)/低感度緑感光性層(GL)/高感度赤感光性層(RH)/低感度赤感光性層(RL)の順、又はBH/BL/GL/GH/RH/R

Lの順、又はBH/BL/GL/GH/RL/RHの順等に設置することができる。

【0163】また特公昭55-34932公報に記載されているように、支持体から最も遠い側から青感光性層/GL/RH/GL/RLの順に配列することもできる。また特開昭56-25738、同62-63936に記載されているように、支持体から最も遠い側から青感光性層/GL/RL/GH/RHの順に配列することもできる。

【0164】また特公昭49-15495に記載されているように上層を最も感光度の高いハロゲン化銀乳剤層、中層をそれよりも低い感光度のハロゲン化銀乳剤層、下層を中層よりも更に感光度の低いハロゲン化銀乳剤層を配置し、支持体に向かって感光度が順次低められた感光度の異なる3層から構成される配列が挙げられる。このような感光度の異なる3層から構成される場合でも、特開昭59-202464に記載されているように、同一感色性層中において支持体より離れた側から中感度乳剤層/高感度乳剤層/低感度乳剤層の順に配置されてもよい。

【0165】その他、高感度乳剤層/低感度乳剤層/中感度乳剤層、あるいは低感度乳剤層/中感度乳剤層/高感度乳剤層の順に配置されていてもよい。

【0166】また、4層以上の場合にも、上記の如く配列を変えてよい。

【0167】本発明のハロゲン化銀写真感光材料は、赤感光層および緑感光層の分光感度 $S_R(580)$ 、 $S_G(580)$ が以下の範囲を同時に満たすことが好ましい。ここで、 $S_G(580)$ 、 $S_R(580)$ はそれぞれの波長において各々マゼンタ発色、シアン発色の最低濃度プラス0.5の濃度を得るのに必要な露光量の逆数の対数値によって定義される。 $S_G(\text{max})$ および $S_R(\text{max})$ は、各々赤感光層及び緑感光層の最高感度波長における感度をいう。また、分光感度は露光アンダー部分から露光オーバー部分まで変化しないことが好ましい。

【0168】 $0.4 \leq S_R(\text{max}) - S_R(580) \leq 1.1$
 $0.3 \leq S_G(\text{max}) - S_G(580) \leq 1.0$

【0169】また、赤感光性層の最高感度となる波長は 610nm から 640nm にあり、好ましくは、 620nm から 640nm にある。さらに、 650nm における赤感光性層の分光感度 $S_R(650)$ は以下の関係にあることが望ましい。

$S_R(650) \leq S_R(\text{max}) - 0.1$

ここで分光感度の定義は前述の定義と同じである。

【0170】また、緑感光性層の最高感度となる波長は 520nm から 580nm にあり、好ましくは、 540nm から 565nm にある。また、 525nm における緑感光性層の分光感度 $S_G(525)$ は以下の関係にあることが望ましい。

$0.1 \leq S_G(\text{max}) - S_G(525) \leq 0.5$

【0171】色再現性を改善するための手段として層間抑制効果を利用することが好ましい。特に、緑感性ハロゲン化銀乳剤層の分光感度分布の重心感度波長(λ_g)が $520\text{nm} < \lambda_g \leq 580\text{nm}$ であり、かつ、赤感性ハロゲン化銀乳剤層が 500nm から 600nm の範囲で他のハロゲン化銀乳剤層より受ける重層効果の大きさの分光感度分布の重心波長(λ_R)が $500\text{nm} < \lambda_R < 560\text{nm}$ であり、かつ、 $\lambda_g - \lambda_R$ が 5nm 以上、好ましくは 10nm 以上であることが好ましい。

【0172】特定波長域で前記の様な赤感性層への重層効果を与えるには、別に設けた所定に分光増感されたハロゲン化銀粒子を含む重層効果ドナー層を設けることが好ましい。本発明において、分光感度を実現させるためには、重層効果ドナー層の重層感度波長は $510\text{nm} \sim 540\text{nm}$ に設定される。

【0173】ここで、赤感性ハロゲン化銀乳剤層が 500nm から 600nm の範囲で他のハロゲン化銀乳剤層から受ける重層効果の大きさの波長の分布の重心波長 λ_R は、特開昭61-34541号に記載されている方法で求めることができる。

【0174】また重層効果を与える素材としては、現像により得た現像主薬の酸化生成物と反応して現像抑制剤又はその前駆体を放出する化合物を用いる。例えば、DIR(現像抑制剤放出型)カプラー、DIR-ハイドロキノン、DIR-ハイドロキノン又はその前駆体を放出するカプラー等が用いられる。拡散性の大きい現像抑制剤の場合には、このドナー層を重層多層構成中どこに位置させても、現像抑制効果を得ることができるが、意図しない方向への現像抑制効果も生じるためこれを補正するために、ドナー層を発色させる(例えば、望ましくない現像抑制剤の影響を受ける層と同じ色に発色させる)ことが好ましい。本発明の感光材料が所望する分光感度を得るには、重層効果を与えるドナー層は、マゼンタ発色することが好ましい。

【0175】赤感性層に重層効果を与える層に用いられるハロゲン化銀粒子は、例えば、そのサイズ、形状について特に限定されないが、アスペクト比の高いいわゆる平板状粒子や粒子サイズのそろった単分散乳剤、ヨードの層状構造を有する沃臭化銀粒子が好ましく用いられる。また、露光ラチチュードを拡大するために、粒子サイズの異なる2種以上の乳剤を混合することが好ましい。

【0176】赤感性層に重層効果を与えるドナー層は、支持体上のどの位置に塗設しても良いが、青感性層より支持体に近く赤感性層より支持体から遠い位置に塗設することが好ましい。またイエローフィルター層より支持体に近い側にあるのが更に好ましい。

【0177】赤感性層に重層効果を与えるドナー層は、緑感性層よりも支持体に近く、赤感性層よりも支持体から遠い側にあることがさらに好ましく、緑感性層の支持体に近い側に隣接して位置することが最も好ましい。この

場合「隣接する」とは中間層などを間に介さないことを言う。

【0178】赤感性層に重層効果を与える層は複数の層から成ってもよい。その場合、それらの位置はお互いに隣接していても離れていてもよい。

【0179】本発明には、特開平7-168311号に記載の固体分散染料を用いることができる。

【0180】本発明の感光材料に用いる乳剤は潜像を主として表面に形成する表面潜像型でも、粒子内部に形成する内部潜像型でも表面と内部のいずれにも潜像を有する型のいずれでもよいが、ネガ型の乳剤であることが必要である。内部潜像型のうち、特開昭63-264740に記載のコア/シェル型内部潜像型乳剤であってもよく、この調製方法は特開昭59-133542に記載されている。この乳剤のシェルの厚みは現像処理等によって異なるが、 $3 \sim 40\text{nm}$ が好ましく、 $5 \sim 20\text{nm}$ が特に好ましい。

【0181】ハロゲン化銀乳剤は、通常、物理熱成、化学増感および分光増感を行ったものを使用する。このような工程で使用される添加剤はRD No. 17643、同No. 18716および同No. 307105に記載されており、その該当箇所を後掲の表にまとめた。

【0182】本発明の感光材料には、感光性ハロゲン化銀乳剤の粒子サイズ、粒子サイズ分布、ハロゲン組成、粒子の形状、感度の少なくとも1つの特性の異なる2種類以上の乳剤を、同一層中に混合して使用することができる。

【0183】US(米国特許) 4,082,553に記載の粒子表面をかぶらせたハロゲン化銀粒子、US 4,626,498、特開昭59-214852に記載の粒子内部をかぶらせたハロゲン化銀粒子、コロイド銀を感光性ハロゲン化銀乳剤層および/又は実質的に非感光性の親水性コロイド層に適用することが好ましい。粒子内部又は表面をかぶらせたハロゲン化銀粒子とは、感光材料の未露光部および露光部を問わず、一様に(非像様に)現像が可能となるハロゲン化銀粒子のことをいい、その調製法は、US 4,626,498、特開昭59-214852に記載されている。粒子内部がかぶらされたコア/シェル型ハロゲン化銀粒子の内部核を形成するハロゲン化銀は、ハロゲン組成が異なっているてもよい。粒子内部又は表面をかぶらせたハロゲン化銀としては、塩化銀、塩酸化銀、沃臭化銀、塩沃臭化銀のいずれをも用いることができる。これらのかぶらされたハロゲン化銀粒子の平均粒子サイズとしては $0.01 \sim 0.75\mu\text{m}$ 、特に $0.05 \sim 0.6\mu\text{m}$ が好ましい。また、粒子形状は規則的な粒子でもよく、多分散乳剤でもよいが、単分散性(ハロゲン化銀粒子の重量又は粒子数の少なくとも95%が平均粒子径の $\pm 40\%$ 以内の粒子径を有するもの)であることが好ましい。

【0184】本発明には、非感光性微粒子ハロゲン化銀

を使用することが好ましい。非感光性微粒子ハロゲン化銀とは、色素画像を得るための像露光時においては感光せず、その現像処理において実質的に現像されないハロゲン化銀微粒子であり、あらかじめカブラされていないほうが好ましい。微粒子ハロゲン化銀は、臭化銀の含有率が0~100モル%であり、必要に応じて塩化銀および/又は沃化銀を含有してもよい。好ましくは沃化銀を0.5~10モル%含有するものである。微粒子ハロゲン化銀は、平均粒径(投影面積の円相当直径の平均値)が0.01~0.5 μm が好ましく、0.02~0.2 μm がより好ましい。

【0185】微粒子ハロゲン化銀は、通常の感光性ハロゲン化銀と同様の方法で調製できる。ハロゲン化銀粒子の表面は、光学的に増感される必要はなく、また分光増感も不要である。ただし、これを塗布液に添加するのに*

添加剤種類	RD17643
1 化学増感剤	23頁
2 感度上昇剤	
3 分光増感剤、 強色増感剤	23~24頁
4 増白剤	24頁
5 カブリ防止剤 および安定剤	24~25頁
6 光吸収剤、 フィルター染料 紫外線吸収剤	25~26頁
7 ステイン防止剤	25頁右欄
8 色素画像安定剤	25頁
9 硬膜剤	26頁
10 バインダー	26頁
11 可塑剤、潤滑剤	27頁
12 塗布助剤、 表面活性剤	26~27頁
13 スタチック 防止剤	27頁
14 マット剤	

【0189】本発明の写真感光材料並びにその写真感光材料において用い得る乳剤、写真感光材料に使用することができる層配列等の技術、ハロゲン化銀乳剤、色素形成カプラー、DIRカプラー等の機能性カプラー、各種の添加剤等、及び現像処理については、欧州特許第0565096A1号(1993年10月13日公開)及びこれに引用された特許に記載されている。以下に各項目とこれに対応する記載箇所を列記する。

【0190】1. 層構成: 61頁23~35行、61頁41行~62頁14行、
2. 中間層: 61頁36~40行、
3. 重層効果付与層: 62頁15~18行、
4. ハロゲン化銀ハロゲン組成: 62頁21~25行、
5. ハロゲン化銀粒子晶癖: 62頁26~30行、
6. ハロゲン化銀粒子サイズ: 62頁31~34行、

* 先立ち、あらかじめトリアゾール系、アザインデン系、ベンゾチアゾリウム系、もしくはメルカプト系化合物又は亜鉛化合物などの公知の安定剤を添加しておくことが好ましい。この微粒子ハロゲン化銀粒子含有層に、コロイド銀を含有させることができる。

【0186】本技術に関する感光材料には、前記の種々の添加剤が用いられるが、それ以外にも目的に応じて種々の添加剤を用いることができる。

【0187】これらの添加剤は、より詳しくはリサーチディスクロージャー Item 17643(1978年12月)、同 Item 18716(1979年11月)および同 Item 308119(1989年12月)に記載されており、その該当箇所を後掲の表にまとめて示した。

【0188】

RD18716	RD308119
648頁右欄	996頁
同 上	
648頁右欄~ 649頁右欄	996右~ 998右
	998右
649頁右欄	998右~1000右
649頁右欄~ 650頁左欄	1003左~1003右
650左~右欄	1002右
	1002右
651頁左欄	1004右~1005左
同 上	1003右~1004右
650頁右欄	1006左~1006右
同 上	1005左~1006左
同 上	1006右~1007左

1008左~1009左。

※7. 乳剤製造法: 62頁35~40行、
8. ハロゲン化銀粒子サイズ分布: 62頁41~42行、
9. 平板粒子: 62頁43~46行、
10. 粒子の内部構造: 62頁47行~53行、
11. 乳剤の潜像形成タイプ: 62頁54行~63頁5行、
12. 乳剤の物理熱成・化学増感: 63頁6~9行、
13. 乳剤の混合使用: 63頁10~13行、
14. かぶらせ乳剤: 63頁14~31行、
15. 非感光性乳剤: 63頁32~43行、
16. 塗布銀量: 63頁49~50行、
17. ホルムアルデヒドスカベンジャー: 64頁54~57行、
18. メルカプト系カブリ防止剤: 65頁1~2行、

19. かぶらせ剤等放出剤：65頁3～7行、
20. 色素：65頁7～10行、
21. カラーカプラー全般：65頁11～13行、
22. イエロー、マゼンタ及びシアンカプラー：65頁14～25行、
23. ポリマーカプラー：65頁26～28行、
24. 拡散性色素形成カプラー：65頁29～31行、
25. カラーカプラー：65頁32～38行、
26. 機能的カプラー全般：65頁39～44行、
27. 漂白促進剤放出カプラー：65頁45～48行、
28. 現像促進剤放出カプラー：65頁49～53行、
29. その他のD I Rカプラー：65頁54行～66頁4行、
30. カプラー分散方法：66頁5～28行、
31. 防腐剤・防かび剤：66頁29～33行、
32. 感材の種類：66頁34～36行、
33. 感光層膜厚と膨潤速度：66頁40行～67頁1行、
34. バック層：67頁3～8行、
35. 現像処理全般：67頁9～11行、
36. 現像液と現像薬：67頁12～30行、
37. 現像液添加剤：67頁31～44行、
38. 反転処理：67頁45～56行、
39. 処理液開口率：67頁57行～68頁12行、
40. 現像時間：68頁13～15行、
41. 漂白定着、漂白、定着：68頁16行～69頁31行、
42. 自動現像機：69頁32～40行、
43. 水洗、リンス、安定化：69頁41行～70頁18行、
44. 処理液補充、再使用：70頁19～23行、
45. 現像薬感材内蔵：70頁24～33行、
46. 現像処理温度：70頁34～38行、
47. レンズ付フィルムへの利用：70頁39～41行。

【0191】また、欧州特許第602600号公報に記載の、2-ピリジンカルボン酸又は2, 6-ピリジンジカルボン酸と硝酸第二鉄のごとき第二鉄塩、及び過硫酸塩を含有した漂白液も好ましく使用できる。この漂白液の使用においては、発色現像工程と漂白工程との間に、停止工程と水洗工程を介在させることが好ましく、停止液には酢酸、コハク酸、マレイン酸などの有機酸を使用することが好ましい。さらに、この漂白液には、pH調整や漂白カブリの目的に、酢酸、コハク酸、マレイン酸、グルタル酸、アジピン酸などの有機酸を0.1～2モル/リットル（以下、リットルを「L」とも表記する。）の範囲で含有させることが好ましい。

【0192】次に、本発明に好ましく用いられる磁気記録層について説明する。

【0193】本発明に好ましく用いられる磁気記録層とは、磁性体粒子をバインダー中に分散した水性もしくは

有機溶媒系塗布液を支持体上に塗設したものである。

【0194】本発明で用いられる磁性体粒子は、 γ -Fe₂O₃などの強磁性酸化鉄、Co被着 γ -Fe₂O₃、Co被着マグネタイト、Co含有マグネタイト、強磁性二酸化クロム、強磁性金属、強磁性合金、六方晶系のBaフェライト、Srフェライト、Pbフェライト、Caフェライトなどを使用できる。Co被着 γ -Fe₂O₃などのCo被着強磁性酸化鉄が好ましい。形状としては針状、米粒状、球状、立方体状、板状等いずれでもよい。比表面積ではS_{BET}で20m²/g以上が好ましく、30m²/g以上が特に好ましい。

【0195】強磁性体の飽和磁化（ σ_s ）は、好ましくは $3.0 \times 10^4 \sim 3.0 \times 10^5$ A/mであり、特に好ましくは $4.0 \times 10^4 \sim 2.5 \times 10^5$ A/mである。強磁性体粒子を、シリカおよび/又はアルミナや有機素材による表面処理を施してもよい。さらに、磁性体粒子は特開平6-161032号に記載された如くその表面にシランカップリング剤又はチタンカップリング剤で処理されてもよい。又特開平4-259911号、同5-81652号に記載の表面に無機、有機物を被覆した磁性体粒子も使用できる。

【0196】磁性体粒子に用いられるバインダーは、特開平4-219569号に記載の熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、放射線硬化性樹脂、反応型樹脂、酸、アルカリ又は生分解性ポリマー、天然物重合体（セルロース誘導体、糖誘導体など）およびそれらの混合物を使用することができる。上記の樹脂のT_gは-40℃～300℃、重量平均分子量は0.2万～100万である。例えばビニル系重合体、セルロースジアセテート、セルローストリアセテート、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート、セルローストリプロピオネートなどのセルロース誘導体、アクリル樹脂、ポリビニルアセタール樹脂を挙げることができ、ゼラチンも好ましい。特にセルロースジ（トリ）アセテートが好ましい。バインダーは、エポキシ系、アジリジン系、イソシアネート系の架橋剤を添加して硬化処理することができる。イソシアネート系の架橋剤としては、トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、などのイソシアネート類、これらのイソシアネート類とポリアルコールとの反応生成物（例えば、トリレンジイソシアネート3molとトリメチロールプロパン1molの反応生成物）、及びこれらのイソシアネート類の縮合により生成したポリイソシアネートなどがあげられ、例えば特開平6-59357号に記載されている。

【0197】前述の磁性体を上記バインダー中に分散する方法は、特開平6-35092号に記載されている方法のように、ニーダー、ピン型ミル、アニュラー型ミルなどが好ましく併用も好ましい。特開平5-088283号に記載の分散剤や、その他の公知の分散剤が使用できる。磁気記録層の厚みは0.1μm～10μm、好ましく

は $0.2\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.3\mu\text{m}\sim 3\mu\text{m}$ である。磁性体粒子とバインダーの重量比は好ましくは0.5:100~60:100からなり、より好ましくは1:100~30:100である。磁性体粒子の塗布量は $0.005\sim 3\text{g}/\text{m}^2$ 、好ましくは $0.01\sim 2\text{g}/\text{m}^2$ 、さらに好ましくは $0.02\sim 0.5\text{g}/\text{m}^2$ である。磁気記録層の透過イエロー濃度は、0.01~0.50が好ましく、0.03~0.20がより好ましく、0.04~0.15が特に好ましい。磁気記録層は、写真用支持体の裏面に塗布又は印刷によって全面又はストライプ状に設けることができる。磁気記録層を塗布する方法としてはエアードクター、ブレード、エアナイフ、スクイズ、含浸、リバースロール、トランスファーロール、グラビヤ、キス、キャスト、スプレイ、ディップ、バー、エクストリュージョン等が利用でき、特開平5-341436号等に記載の塗布液が好ましい。

【0198】磁気記録層に、潤滑性向上、カール調節、帯電防止、接着防止、ヘッド研磨などの機能を合せ持たせてもよいし、別の機能性層を設けて、これらの機能を付与させてもよく、粒子の少なくとも1種以上がモース硬度が5以上の非球形無機粒子の研磨剤が好ましい。非球形無機粒子の組成としては、酸化アルミニウム、酸化クロム、二酸化珪素、二酸化チタン、シリコンカーバイド等の酸化物、炭化珪素、炭化チタン等の炭化物、ダイヤモンド等の微粉末が好ましい。これらの研磨剤は、その表面をシランカップリング剤又はチタンカップリング剤で処理されてもよい。これらの粒子は磁気記録層に添加してもよく、また磁気記録層上にオーバーコート（例えば保護層、潤滑剤層など）してもよい。この時使用するバインダーは前述のものが使用でき、好ましくは磁気記録層のバインダーと同じものがよい。磁気記録層を有する感材については、US 5,336,589、同 5,250,404、同 5,229,259、同 5,215,874、EP 466,130に記載されている。

【0199】次に本発明に好ましく用いられるポリエステル支持体について記すが、後述する感材、処理、カートリッジ及び実施例なども含め詳細については、公開技報、公技番号94-6023(発明協会;1994.3.15.)に記載されている。本発明に用いられるポリエステルはジオールと芳香族ジカルボン酸を必須成分として形成され、芳香族ジカルボン酸として2, 6-, 1, 5-, 1, 4-, 及び2, 7-ナフタレンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ジオールとしてジエチレングリコール、トリエチレングリコール、シクロヘキサジメタノール、ビスフェノールA、ビスフェノールが挙げられる。この重合ポリマーとしては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリシクロヘキサジメタノールテレフタレート等のホモポリマーを挙げることができる。特に好ましいのは2, 6-ナフタレンジカルボン酸を50モル%~100モル%含むポリエステルである。中でも特に好ましいのはポリエチレン-2,

6-ナフタレートである。平均分子量の範囲は約5,000ないし200,000である。本発明において、ポリエステルのTgは50℃以上であり、さらに90℃以上が好ましい。

【0200】次に、ポリエステル支持体は、巻き癖をつきにくくするために熱処理温度は40℃以上Tg未満、より好ましくはTg-20℃以上Tg未満で熱処理を行う。熱処理はこの温度範囲内の一定温度で実施してもよく、冷却しながら熱処理してもよい。この熱処理時間は、0.1時間以上1500時間以下、さらに好ましくは0.5時間以上200時間以下である。支持体の熱処理は、ロール状で実施してもよく、またウェブ状で搬送しながら実施してもよい。表面に凹凸を付与し（例えばSnO₂やSb₂O₃等の導電性無機微粒子を塗布する）、面状改良を図ってもよい。又端部にローレットを付与し端部のみ少し高くすることで巻芯部の切り口写りを防止するなどの工夫を行うことが望ましい。これらの熱処理は支持体製膜後、表面処理後、バック層塗布後（帯電防止剤、滑り剤等）、下塗り塗布後のどこの段階で実施してもよい。好ましいのは帯電防止剤塗布後である。

【0201】このポリエステルには紫外線吸収剤を練り込んでも良い。又ライトバイピンク防止のため、三菱化成製のDiaresin、日本化薬製のKayaset等ポリエステル用として市販されている染料又は顔料を練り込むことにより目的を達成することが可能である。

【0202】次に、本発明では支持体と感材構成層を接着させるために、表面処理することが好ましい。薬品処理、機械的処理、コロナ放電処理、火焰処理、紫外線処理、高周波処理、グロー放電処理、活性プラズマ処理、レーザー処理、混酸処理、オゾン酸化処理、などの表面活性化処理が挙げられる。表面処理の中でも好ましいのは、紫外線照射処理、火焰処理、コロナ処理、グロー処理である。

【0203】次に、下塗法について述べると、単層でもよく2層以上でもよい。下塗層用バインダーとしては、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ブタジエン、メタクリル酸、アクリル酸、イタコン酸、無水マレイン酸などの中から選ばれた単量体を出発原料とする共重合体を始めとして、ポリエチレンイミン、エポキシ樹脂、グラフト化ゼラチン、ニトロセルロース、ゼラチンが挙げられる。支持体を膨潤させる化合物としてレゾルシンとp-クロルフェノールがある。下塗層にはゼラチン硬化剤としてはクロム塩（クロム明ばんなど）、アルデヒド類（ホルムアルデヒド、グルタルアルデヒドなど）、イソシアネート類、活性ハロゲン化合物（2, 4-ジクロロ-6-ヒドロキシー-S-トリアジンなど）、エピクロルヒドリン樹脂、活性ビニルスルホン化合物などを挙げることができる。SiO₂、TiO₂、無機物微粒子又はポリメチルメタクリレート共重合体微粒子（0.01~10μm）をマット剤として含有させてもよい。

【0204】また、本発明においては、帯電防止剤が好

ましく用いられる。それらの帯電防止剤としては、カルボン酸及びカルボン酸塩、スルホン酸塩を含む高分子、カチオン性高分子、イオン性界面活性剤化合物を挙げることができる。

【0205】帯電防止剤として最も好ましいものは、ZnO、TiO₂、SnO₂、Al₂O₃、In₂O₃、SiO₂、MgO、BaO、MoO₃、V₂O₅の中から選ばれた少くとも1種の体積抵抗率が $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下、より好ましくは $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下である粒子サイズ0.001~1.0 μm 結晶性の金属酸化物あるいはこれらの複合酸化物(Sb,P,B,In,S,Si,Cなど)の微粒子、
10 更にはゾル状の金属酸化物あるいはこれらの複合酸化物の微粒子である。

【0206】感材への含有量としては、5~500mg/m²が好ましく特に好ましくは10~350mg/m²である。導電性の結晶性酸化物又はその複合酸化物とバインダーの量の比は1/300~100/1が好ましく、より好ましくは1/100~100/5である。

【0207】本発明の感材には滑り性がある事が好ましい。滑り剤含有層は感光層面、バック面ともに用いることが好ましい。好ましい滑り性としては動摩擦係数で0.25以下0.01以上である。この時の測定は直径5mmのステンレス球に対し、60cm/分で搬送した時の値を表す(25℃、60%RH)。この評価において相手材として感光層面に置き換えてもほぼ同レベルの値となる。

【0208】本発明に使用可能な滑り剤としては、ポリオルガノシロキサン、高級脂肪酸アミド、高級脂肪酸金属塩、高級脂肪酸と高級アルコールのエステル等であり、ポリオルガノシロキサンとしては、ポリジメチルシロキサン、ポリジエチルシロキサン、ポリスチリルメチルシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサン等を用い
30 ることができる。添加層としては乳剤層の最外層やバック層が好ましい。特にポリジメチルシロキサンや長鎖アルキル基を有するエステルが好ましい。

【0209】本発明の感材にはマット剤が有る事が好ましい。マット剤としては乳剤面、バック面とどちらでもよいが、乳剤側の最外層に添加するのが特に好ましい。マット剤は処理液可溶性でも処理液不溶性でもよく、好ましくは両者を併用することである。例えばポリメチルメタクリレート、ポリ(メチルメタクリレート/メタクリル酸=9/1又は5/5(モル比))、ポリスチレン粒子などが好ましい。粒径としては0.8~10 μm が好ましく、その粒径分布も狭いほうが好ましく、平均粒径の0.9~1.1倍の間に全粒子数の90%以上が含有されることが好ましい。また、マット性を高めるために0.8 μm 以下の微粒子を同時に添加することも好ましく例えばポリメチルメタクリレート(0.2 μm)、ポリ(メチルメタクリレート/メタクリル酸=9/1(モル比)、0.3 μm)、ポリスチレン粒子(0.25 μm)、コロイダルシリカ(0.03 μm)が挙げられる。

【0210】次に、本発明で用いられるフィルムパトロー

ーネについて記載する。本発明で使用されるパトローネの主材料は金属でも合成プラスチックでもよい。

【0211】好ましいプラスチック材料はポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフェニルエーテルなどである。更に本発明で用いるパトローネは、各種の帯電防止剤を含有してもよくカーボンブラック、金属酸化物粒子、ノニオン、アニオン、カチオン及びベタイン系界面活性剤又はポリマー等を好ましく用いることが出来る。これらの帯電防止されたパトローネは特開平1-312537号、同1-312538号に記載されている。特に25℃、25%RHでの抵抗が $10^{12} \Omega$ 以下が好ましい。通常プラスチックパトローネは、遮光性を付与するためにカーボンブラックや顔料などを練り込んだプラスチックを使って製作される。パトローネのサイズは現在135サイズのままでもよいし、カメラの小型化には、現在の135サイズの25mmのカートリッジの径を22mm以下とすることも有効である。パトローネのケースの容積は、30cm³以下好ましくは25cm³以下とすることが好ましい。パトローネおよびパトローネケースに使用されるプラスチックの重量は5g~15gが好ましい。

【0212】更に本発明で用いられる、スプールを回転してフィルムを送り出すパトローネでもよい。またフィルム先端がパトローネ本体内に収納され、スプール軸をフィルム送り出し方向に回転させることによってフィルム先端をパトローネのポート部から外部に送り出す構造でもよい。これらはUS 4,834,306、同 5,226,613に開示されている。本発明に用いられる写真フィルムは現像前のいわゆる生フィルムでもよいし、現像処理された写真フィルムでもよい。又、生フィルムと現像済みの写真フィルムが同じ新パトローネに収納されていてもよいし、異なるパトローネでもよい。

【0213】本発明のカラー写真感光材料は、アドバンスト・フォト・システム(以下、APシステムという)用ネガフィルムとしても好適であり、富士写真フィルム(株)(以下、富士フィルムという)製NEXIA A、NEXIA F、NEXIA H(順にISO 200/100/400)のようにフィルムをAPシステムフォーマットに加工し、専用カートリッジに収納したものを挙げることができる。これらのAPシステム用カートリッジフィルムは、富士フィルム製エピオンシリーズ(エピオン300Z等)等のAPシステム用カメラに装填して用いられる。

【0214】また、本発明のカラー写真感光材料は、富士フィルム製フジカラー写ルンですスーパースリム、写ルンですACE800のようなレンズ付きフィルムにも好適である。

【0215】これらにより撮影されたフィルムは、ミニラボシステムでは次のような工程を経てプリントされる。

【0216】(1)受付(露光済みカートリッジフィルムをお客様からお預かり)

(2) デタッチ工程 (カートリッジから、フィルムを現像工程用の中間カートリッジに移す)

(3) フィルム現像

(4) リアタッチ工程 (現像済みのネガフィルムを、もとのカートリッジに戻す)

(5) プリント (C/H/P3タイプのプリントとインデックスプリントをカラーペーパー〔好ましくは富士フィルム製 SUPER FA8〕に連続自動プリント)

(6) 照合・出荷 (カートリッジとインデックスプリントをIDナンバーで照合し、プリントとともに出荷)。

【0217】これらのシステムとしては、富士フィルム ミニラボチャンピオンスーパーFA-298/FA-278/FA-258/FA-238 及び富士フィルムデジタルラボシステム フロンティアが好ましい。ミニラボチャンピオンのフィルムプロセッサとしてはFP922AL/FP562B/FP562B, AL/FP362B/FP362B, AL が挙げられ、推奨処理薬品はフジカラージャストイットCN-16L及びCN-16Qである。プリンタープロセッサとしては、PP3008AR/ PP3008A/ PP1828AR/ PP1828A/ PP1258AR/ PP1258A/ PP728AR/ PP728A が挙げられ、推奨処理薬品はフジカラージャストイットCP-47L及びCP-40FAII である。フロンティアシステムでは、スキャナー&イメージプロセッサ SP-1000及びレーザープリンター&ペーパープロセッサ LP-1000P もしくはレーザープリンター LP-1000Wが用いられる。デタッチ工程で用いるデタッチャー、リアタッチ工程で用いるリアタッチャーは、それぞれ富士フィルムのDT200/DT100及びAT200/AT100が好ましい。

【0218】APシステムは、富士フィルムのデジタルイメージワークステーションAladdin1000を中心とするフォトジョイシステムにより楽しむこともできる。例えば、Aladdin 1000に現像済みAPシステムカートリッジフィルムを直接装填したり、ネガフィルム、ポジフィルム、プリントの画像情報を、35mmフィルムスキャナーFE-550やフラットヘッドスキャナーPE-550を用いて入力し、得られたデジタル画像データを容易に加工・編集することができる。そのデータは、光定着型感熱カラープリント方式によるデジタルカラープリンターNC-550ALやレーザー露光熱現像転写方式のピクトログラフイー3000によって、又はフィルムレコーダーを通して既存のラボ機器によりプリントとして出力することができる。また、Aladdin 1000は、デジタル情報を直接フロッピーディスクやZip ディスクに、もしくはCDライターを介してCD-Rに出力することもできる。

【0219】一方、家庭では、現像済みAPシステムカートリッジフィルムを富士フィルム製フォトプレイヤーAP-1に装填するだけでTVで写真を楽しむことができるし、富士フィルム製フォトスキャナーAS-1に装填すれば、パソコンに画像情報を高速で連続的に取り込むこともできる。また、フィルム、プリント又は立体物をパソコンに入力するには、富士フィルム製フォトビジョンFV-10/FV

-5が利用できる。更に、フロッピーディスク、Zipディスク、CD-Rもしくはハードディスクに記録された画像情報は、富士フィルムのアプリケーションソフトフォトファクトリーを用いてパソコン上で様々な加工して楽しむことができる。パソコンから高画質なプリントを出力するには、光定着型感熱カラープリント方式の富士フィルム製デジタルカラープリンターNC-2/NC-2Dが好適である。

【0220】現像済みのAPシステムカートリッジフィルムを収納するには、フジカラーポケットアルバムAP-5ポップL、AP-1ポップL、AP-1ポップKG又はカートリッジファイル16が好ましい。

【0221】

【実施例】以下に本発明の実施例を示す。但し、本発明はこの実施例に限定されるものではない。

【0222】実施例1

以下の製法によりハロゲン化銀乳剤Em-AからEm-Oを調製した。

【0223】(Em-Aの調製) 分子量15000の低分子量ゼラチン1.0g、KBr、1.0gを含む水溶液1200mLを35℃に保ち、激しく攪拌した。AgNO₃、1.9gを含む水溶液30mL、KBr1.5gと分子量15000の低分子量ゼラチン0.7gを含む水溶液30mLをダブルジェット法で30秒間に渡り添加し核形成を行った。この時、KBrの過剰濃度を一定に保った。KBrを6g添加し、75℃に昇温し熱成した。熱成終了後、コハク化ゼラチン35gを添加した。pHを5.5に調整した。AgNO₃、30gを含む水溶液150mLとKBr水溶液をダブルジェット法で16分間に渡り添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して-25mVに保った。さらに、AgNO₃、110gを含む水溶液とKBr水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の1.2倍になるように流量加速して15分間に渡り添加した。この時、サイズが0.03μmのAgI微粒子乳剤をヨウ化銀含有率が3.8%になるように同時に流量加速して添加し、かつ銀電位を-25mVに保った。AgNO₃、35gを含む水溶液132mLとKBr水溶液をダブルジェット法で7分間に渡り添加した。添加終了時の電位を-20mVになるようにKBr水溶液の添加を調整した。温度を40℃にした後、化合物1をKI換算で5.6g添加し、さらに0.8Mの亜硫酸ナトリウム水溶液を64cc添加した。さらにNaOH水溶液を添加してpHを9.0に上げ4分間保持し、沃化物イオンを急激に生成せしめた後、pHを5.5に戻した。温度を55℃に戻した後、ベンゼンチオスルホン酸ナトリウム、1mgを添加し、さらにカルシウム濃度が1ppmの石灰処理ゼラチンを13g添加した。添加終了後、AgNO₃、70gを含む水溶液250mL及びKBr水溶液を電位を60mVに保ちながら20分間に渡り添加した。このと

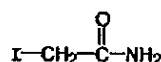
57

き、黄血塩を銀1モルに対して 1.0×10^{-5} モル添加した。水洗した後、カルシウム濃度1ppmの石灰処理ゼラチン80gを添加し、40℃でpH5.8、pAg8.7に調整した。

【0224】

【化20】

化合物1



【0225】上記乳剤のカルシウム、マグネシウムおよびストロンチウムの含有量をICP発光分光分析法により測定したところ、それぞれ15ppm、2ppmおよび1ppmであった。

【0226】上記の乳剤を56℃に昇温した。まず、サイズが0.05μmの純AgBr微粒子乳剤をAg換算で1g添加しシェール付けた。次に増感色素1、2、3を固体微分散物の形態でそれぞれ銀1モル当たり、 5.85×10^{-4} モル、 3.06×10^{-4} モル、 9.00×10^{-6} モル添加した。増感色素1、2、3の固体微分散*

*物は次のようにして調製した。表2に作製条件を示したように、無機塩をイオン交換水に溶解させた後、増感色素を添加し、60℃の条件下でディゾルバー翼を用い2000rpmで20分間分散することにより、増感色素1、2、3の固体微分散物を作製した。増感色素を添加して増感色素の吸着が平衡状態での吸着量の90%に達したとき、硝酸カルシウムをカルシウム濃度が250ppmとなるように添加した。増感色素の吸着量は、遠心沈殿により固層と液層を分離し、最初に加えた増感色素量と上澄み液中の増感色素量との差を測定して、吸着された増感色素量を求めた。硝酸カルシウムの添加後、チオシアン酸カリウム、塩化金酸、チオ硫酸ナトリウム、N,N-ジメチルセレンオウレア及び化合物4を添加し最適に化学増感した。N,N-ジメチルセレンオウレアは銀1モルに対して 3.40×10^{-6} モル添加した。化学増感終了時に化合物2および化合物3を添加して、Em-Aを調製した。

【0227】

【表2】

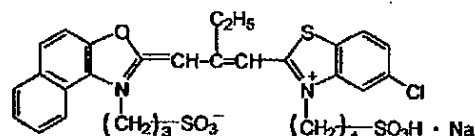
表 2

増感色素	増感色素量 (重量部)	NaNO ₃ /Na ₂ SO ₄ (重量部)	水 (重量部)	分散 時間	分散 温度
1	3	0.8/3.2	43	20分	60℃
2/3	4/0.12	0.6/2.4	42.8	20分	60℃

【0228】

※ ※ 【化21】

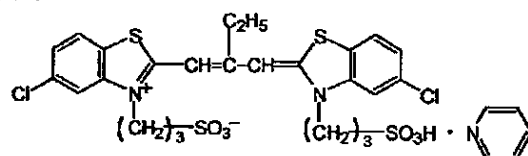
増感色素1



【0229】

★ ★ 【化22】

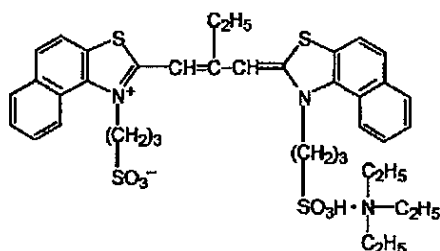
増感色素2



【0230】

【化23】

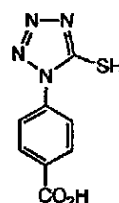
増感色素3



40 ☆ 【0231】

【化24】

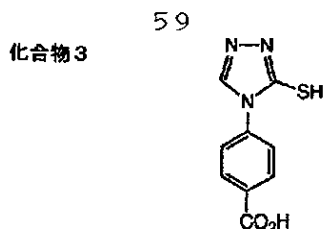
化合物2



【0232】

【化25】

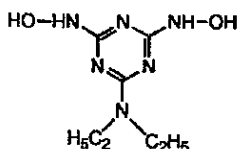
☆ 50



【0233】

【化26】

化合物4

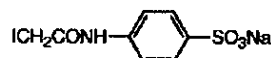


【0234】(Em-Bの調製) Em-Aの調製において、核形成後に添加するKBr量を5gに変更し、コハク化ゼラチンを1g当たり35 μ molのメチオニンを含有する分子量100000のトリメリット化率98%のトリメリット化ゼラチンに置き換え、化合物1を化合物6に置き換え、化合物6の添加量をKI換算で8.0gに変更し、化学増感前に添加する増感色素の量を増感色素1、2、3に対し、それぞれ6.50 $\times 10^{-4}$ モル、3.40 $\times 10^{-4}$ モル、1.00 $\times 10^{-5}$ モルに変更し、かつ化学増感時に添加するN、N-ジメチルセレンウレアの量を4.00 $\times 10^{-6}$ モルに変更する以外はEm-Aと同様にしてEm-Bを調製した。

【0235】

【化27】

化合物6

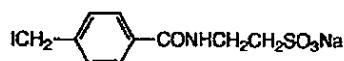


【0236】(Em-Cの調製) Em-Aの調製において、核形成後に添加するKBr量を1.5gに変更し、コハク化ゼラチンを1g当たり35 μ molのメチオニンを含有する分子量100000のフタル化率97%のフタル化ゼラチンに置き換え、化合物1を化合物7に置き換え、化合物7の添加量をKI換算で7.1gに変更し、化学増感前に添加する増感色素の量を増感色素1、2、3に対し、それぞれ7.80 $\times 10^{-4}$ モル、4.08 $\times 10^{-4}$ モル、1.20 $\times 10^{-5}$ モルに変更し、かつ化学増感時に添加するN、N-ジメチルセレンウレアの量を5.00 $\times 10^{-6}$ モルに変更する以外はEm-Aと同様にしてEm-Cを調製した。

【0237】

【化28】

化合物7



【0238】(Em-Eの調整) 分子量15000の低分子量ゼラチン1.0g、KBr、1.0gを含む水溶液1200mLを35℃に保ち、激しく攪拌した。AgNO₃、1.9gを含む水溶液30mL、KBr、1.5gと分子量15000の低分子量ゼラチン0.7gを

60

含む水溶液30mLをダブルジェット法で30秒間にわたり添加し核形成を行った。この時、KBrの過剰濃度を一定に保った。KBrを6g添加し、75℃に昇温し熟成した。熟成終了後、コハク化ゼラチンを15g、及び前述のトリメリット化ゼラチンを20g添加した。pHを5.5に調整した。AgNO₃、30gを含む水溶液150mLとKBr水溶液をダブルジェット法で16分間にわたり添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して-25mVに保った。さらに、AgNO₃、110gを含む水溶液とKBr水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の1.2倍になるように流量加速して15分間にわたり添加した。この時、サイズが0.03 μ mのAgI微粒子乳剤をヨウ化銀含有率が3.8%になるように同時に流量加速して添加し、かつ銀電位を-25mVに保った。AgNO₃、35gを含む水溶液132mLとKBr水溶液をダブルジェット法で7分間にわたり添加した。添加終了時の電位を-20mVになるようにKBr水溶液の添加を調整した。KBrを添加し、電位を-60mVにした後、ベンゼンチオスルホン酸ナトリウム1mgを添加し、さらにカルシウム濃度が1ppmの石灰処理ゼラチンを13g添加した。添加終了後、分子量15000の低分子量ゼラチン水溶液とAgNO₃水溶液とKI水溶液を特開平10-43570号に記載の磁気カップリング誘導型攪拌機を有する別のチャンバー内で添加前直前混合して調製した粒子サイズ(球相当径)0.008 μ mのAgI微粒子乳剤をKI換算で8.0g連続的に添加しつつ、AgNO₃、70gを含む水溶液250mL及びKBr水溶液を電位を-60mVに保ちながら20分間にわたり添加した。このとき、黄血塩を銀1モルに対して1.0 $\times 10^{-5}$ モル添加した。水洗した後、カルシウム濃度1ppmの石灰処理ゼラチン80gを添加し、40℃でpH5.8、pAg8.7に調整した。

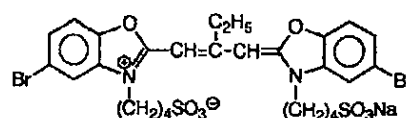
【0239】上記乳剤のカルシウム、マグネシウム及びストロンチウムの含有量をICP発光分光分析法により測定したところ、それぞれ15ppm、2ppm及び1ppmであった。

【0240】化学増感は、増感色素1、2、3を増感色素4、5、6に変更し、かつ添加量をそれぞれ7.73 $\times 10^{-4}$ モル、1.65 $\times 10^{-4}$ モル、6.20 $\times 10^{-5}$ モルとする以外はEm-Aと同様にしてEm-Eを調製した。

【0241】

【化29】

増感色素4

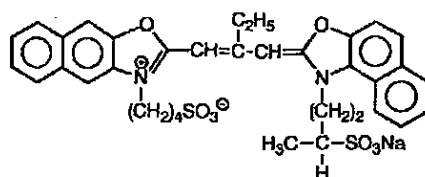


【0242】

【化30】

61

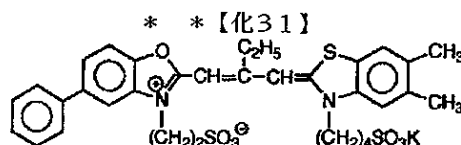
増感色素5



62

【0243】

増感色素6



【0244】(Em-Fの調製) 分子量15000の低分子量ゼラチン1.0g、KBr、1.0gを含む水溶液1200mLを35℃に保ち、激しく攪拌した。AgNO₃、1.9gを含む水溶液30mL、KBr、1.5gと分子量15000の低分子量ゼラチン0.7gを含む水溶液30mLをダブルジェット法で30秒間にわたり添加し核形成を行った。この時、KBrの過剰濃度を一定に保った。KBrを5g添加し、75℃に昇温し熱成した。熱成終了後、コハク化ゼラチンを20gとフタル化ゼラチン15gを添加した。pHを5.5に調整した。AgNO₃、30gを含む水溶液150mLとKBr水溶液をダブルジェット法で16分間にわたり添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して-25mVに保った。さらに、AgNO₃、110gを含む水溶液とKBr水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の1.2倍になるように流量加速して15分間にわたり添加した。この時、サイズが0.03μmのAgI微粒子乳剤をヨウ化銀含有率が3.8%になるように同時に流量加速して添加し、かつ銀電位を-25mVに保った。AgNO₃、35gを含む水溶液132mLとKBr水溶液をダブルジェット法で7分間にわたり添加した。KBr水溶液を添加して電位を-60mVに調整した後、サイズが0.03μmのAgI微粒子乳剤をKI換算で9.2g添加した。ベンゼンチオスルホン酸ナトリウム1mgを添加し、さらにカルシウム濃度が1ppmの石灰処理ゼラチンを13g添加した。添加終了後、AgNO₃、70gを含む水溶液250mL及びKBr水溶液を電位を60mVに保ちながら20分間にわたり添加した。このとき、黄血塩を銀1モルに対して1.0×10⁻⁵モル添加した。水洗した後、カルシウム濃度1ppmの石灰処理ゼラチン80gを添加し、40℃でpH5.8、pAg8.7に調整した。

【0245】上記乳剤のカルシウム、マグネシウム及びストロンチウムの含有量をICP発光分光分析法により測定したところ、それぞれ15ppm、2ppm及び1ppmであった。

【0246】化学増感は、増感色素1、2、3を増感色素4、5、6に置き換え、添加量をそれぞれ8.50×10⁻⁴モル、1.82×10⁻⁴モル、6.82×10⁻⁵※50

※モルとする以外はEm-Bと同様にして化学増感を行い、Em-Fを調製した。

【0247】(Em-Gの調製) 分子量15000の低分子量ゼラチン1.0g、KBr、1.0gを含む水溶液1200mLを35℃に保ち、激しく攪拌した。AgNO₃、1.9gを含む水溶液30mL、KBr、1.5gと分子量15000の低分子量ゼラチン0.7gを含む水溶液30mLをダブルジェット法で30秒間にわたり添加し核形成を行った。この時、KBrの過剰濃度を一定に保った。KBrを1.5g添加し、75℃に昇温し熱成した。熱成終了後、前述のトリメリット化ゼラチン15gと前述のフタル化ゼラチン20gを添加した。pHを5.5に調整した。AgNO₃、30gを含む水溶液150mLとKBr水溶液をダブルジェット法で16分間にわたり添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して-25mVに保った。さらに、AgNO₃、110gを含む水溶液とKBr水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の1.2倍になるように流量加速して15分間にわたり添加した。この時、サイズが0.03μmのAgI微粒子乳剤をヨウ化銀含有率が3.8%になるように同時に流量加速して添加し、かつ銀電位を-25mVに保った。AgNO₃、35gを含む水溶液132mLとKBr水溶液をダブルジェット法で7分間にわたり添加した。電位を-60mVになるようにKBr水溶液の添加を調整した。サイズが0.03μmのAgI微粒子乳剤をKI換算で7.1g添加した。ベンゼンチオスルホン酸ナトリウム1mgを添加し、さらにカルシウム濃度が1ppmの石灰処理ゼラチンを13g添加した。添加終了後、AgNO₃、70gを含む水溶液250mL及びKBr水溶液を電位を60mVに保ちながら20分間にわたり添加した。このとき、黄血塩を銀1モルに対して1.0×10⁻⁵モル添加した。水洗した後、カルシウム濃度1ppmの石灰処理ゼラチン80gを添加し、40℃でpH5.8、pAg8.7に調整した。

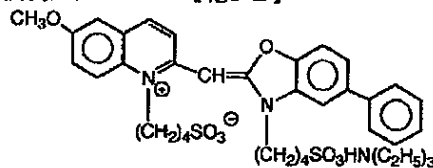
【0248】上記乳剤のカルシウム、マグネシウム及びストロンチウムの含有量をICP発光分光分析法により測定したところ、それぞれ15ppm、2ppm及び1ppmであった。

63

【0249】増感色素1、2、3を増感色素4、5、6に変更し、それぞれの添加量を 1.00×10^{-3} モル、 2.15×10^{-4} モル、 8.06×10^{-5} モルとする以外はEm-Cと同様にして化学増感を行い、Em-Gを調製した。

【0250】(Em-Jの調製) Em-Bの調製におい*

増感色素7



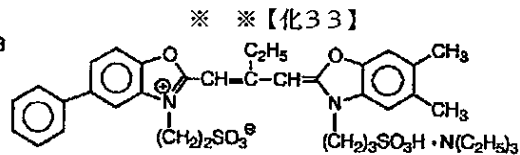
64
*て、化学増感前に添加する増感色素を増感色素7、8に変更し、それぞれの添加量を 7.65×10^{-4} モル、 2.74×10^{-4} モルとする以外はEm-Bと同様にしてEm-Jを調製した。

【0251】

【化32】

【0252】

増感色素8



※ ※【化33】

【0253】(Em-Lの調製)
(臭化銀種乳剤の調整) 平均球相当径 $0.6 \mu\text{m}$ 、アスペクト比9.0、乳剤1kgあたりに銀1.16モル、ゼラチン66gを含む臭化銀平板乳剤を用意した。

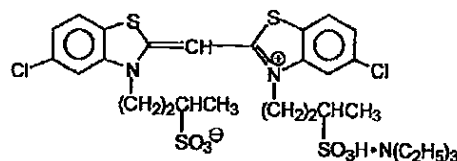
【0254】(成長過程1) 臭化カリウム1.2gと98%のコハク化率のコハク化ゼラチンを含む水溶液1250gに変成シリコンオイルを0.3g添加した。0.086モルの銀を含む上記臭化銀平板乳剤を添加した後78℃に保ち攪拌した。硝酸銀18.1gを含む水溶液と、上記 $0.037 \mu\text{m}$ の沃化銀微粒子を添加する銀に対して5.4モルになるように添加した。更にこの時臭化カリウム水溶液をダブルジェットでpAgが8.1になるように調整しながら添加した。

【0255】(成長過程2) ベンゼンチオスルホン酸ナトリウム2mgを添加した後、3,5-ジスルホカテコール2ナトリウム塩0.45g、二酸化チオ尿素2.5mgを添加した。

【0256】更に硝酸銀95.7gを含む水溶液と、臭化カリウム水溶液をダブルジェットで加速しながら66分かけて添加した。この時上記 $0.037 \mu\text{m}$ の沃化銀微粒子を添加する銀に対して7.0モルになるように添加した。この時pAgが8.1になるように、上記ダブルジェットの臭化カリウム量を調整した。添加終了後、ベンゼンチオスルホン酸ナトリウム2mgを加えた。

【0257】(成長過程3) 硝酸銀19.5gを含む水溶液と、臭化カリウム水溶液をダブルジェットで16分★

増感色素9



★かけて添加した。この時pAgが7.9になるように臭化カリウム水溶液量を調整した。

【0258】(難溶性ハロゲン化銀乳剤の添加4) 上記ホスト粒子を臭化カリウム水溶液にて9.3に調整した後、上記 $0.037 \mu\text{m}$ の沃化銀微粒子乳剤25gを20秒以内に急激に添加した。

【0259】(最外殻層形成5) 更に硝酸銀34.9gを含む水溶液を22分間かけて添加した。この乳剤は平均アスペクト比9.8、平均球相当径 $1.4 \mu\text{m}$ の平板粒子で、平均沃化銀含有量は5.5モルであった。

【0260】(化学増感) 水洗した後、コハク化率98%のコハク化ゼラチン、硝酸カルシウムを添加し40℃でpH5.8、pAg8.7に調整した。60℃に昇温し、 $0.07 \mu\text{m}$ の臭化銀微粒子乳剤を 5×10^{-3} モル添加し、20分後に増感色素9、10、11を添加した。その後チオシアン酸カリウム、塩化金酸、チオ硫酸ナトリウム、N,N-ジメチルセレンウレア、化合物4を添加し最適に化学増感した。化学増感終了20分前に化合物3を添加し、化学増感終了時に化合物5を添加した。ここで、最適に化学増感するとは、1/100で露光した時の感度が最高になるように増感色素ならびに各化合物をハロゲン化銀1molあたり 10^{-1} から 10^{-8} molの添加量範囲から選択したことを意味する。

【0261】

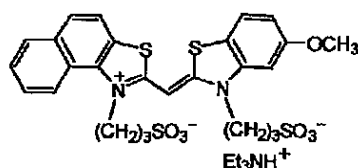
【化34】

65

【0262】

【化35】

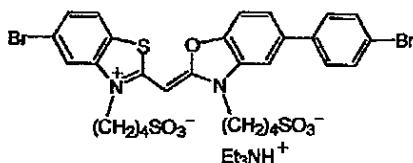
増感色素10



【0263】

【化36】

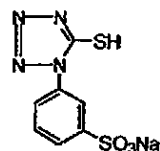
増感色素11



【0264】

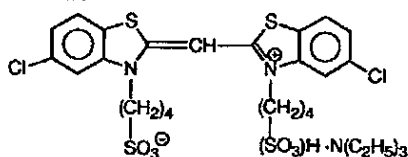
【化37】

化合物5



【0265】(Em-Oの調製) 攪拌機を備えた反応容器に、ゼラチン水溶液(蒸留水1250mL、脱イオンゼラチン48g、KBr0.75g)を入れ、溶液の温度を70℃に保持した。この溶液中にAgNO3水溶液276mL(AgNO312.0gを含む)と等モル濃

増感色素12



【0270】(Em-D、H、I、K、M、N) 平板状粒子の調製には、特開平1-158426号の実施例に従い、低分子量ゼラチンを使用している。また、欧州特許第443453Aの実施例に従い、表2に記載の分光増感色素とチオシアン酸ナトリウムの存在下に金増感、硫黄増感とセレン増感が施されている。乳剤D、H、I、KにはIr、Feを最適含量含んでいる。乳剤M、Nは、欧州特許第348934Aの実施例に従い、二酸化チオ尿素とチオスルホン酸を用いて粒子調製時に還元増感が施されている。

【0271】

【表3】

66

*度のKBr水溶液をコントロールダブルジェット添加法により7分間かけてpAg 7.26に保ちながら添加した。そして68℃に降温し、二酸化チオ尿素(0.05wt%)を7.6mLを添加した。

【0266】続いてAgNO3水溶液592.9mL(AgNO3 108.0gを含む)と等モル濃度のKBrとKIの混合水溶液(2.0モル%KI)をコントロールダブルジェット添加法により18分30秒間かけてpAg 7.30に保ちながら添加した。また、添加終了5分前にチオスルホン酸(0.1wt%)を18.0mL添加した。

【0267】得られた粒子は球相当径0.19μm、平均沃化銀含有率1.8モル%の立方体粒子であった。Em-Oは通常のフロキュレーション法による脱塩・水洗を行って再分散させた後、40℃でpH6.2、pAg 7.6に調整した。続いて、Em-Oについて以下の様な分光および化学増感を施した。

【0268】まず、増感色素10、11、12を銀1モルあたり、それぞれ3.37×10⁻⁴モル/モル、KBr8.82×10⁻⁴モル/モル、チオ硫酸ナトリウム8.83×10⁻⁵モル/モル、水溶液チオシアン酸カリウム5.95×10⁻⁴モル/モルおよび塩化金酸カリウム3.07×10⁻⁵モル/モルを添加して68℃で熟成を行った。なお、熟成時間は、1/100秒露光の感度が最高となる様に調節した。

【0269】

【化38】

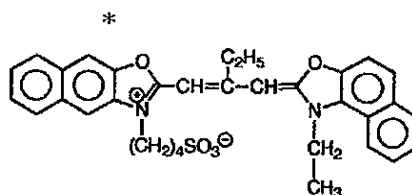
67
表 3

乳剤名	増感色素	添加量 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)
Em-D	増感色素1	5.44×10^{-4}
	増感色素2	2.35×10^{-4}
	増感色素3	7.26×10^{-4}
Em-H	増感色素8	6.52×10^{-4}
	増感色素13	1.35×10^{-4}
	増感色素6	2.48×10^{-5}
Em-I	増感色素8	6.09×10^{-4}
	増感色素13	1.26×10^{-4}
	増感色素6	2.32×10^{-5}
Em-K	増感色素7	6.27×10^{-4}
	増感色素8	2.24×10^{-4}
Em-M	増感色素9	2.43×10^{-4}
	増感色素10	2.43×10^{-4}
	増感色素11	2.43×10^{-4}
Em-N	増感色素9	3.28×10^{-4}
	増感色素10	3.28×10^{-4}
	増感色素11	3.28×10^{-4}

*【0272】
【化39】

10

増感色素13



【0273】

※ ※【表4】
表 4

乳剤名	平均ヨード (モル%)	球相当径 (μm)	アスペクト比	円相当径 (μm)	粒子厚み (μm)	形状
A	4	0.92	14	2	0.14	平板
B	5	0.8	12	1.6	0.13	平板
C	4.7	0.51	7	0.85	0.12	平板
D	3.9	0.37	2.7	0.4	0.15	平板
E	5	0.92	14	2	0.14	平板
F	5.5	0.8	12	1.6	0.13	平板
G	4.7	0.51	7	0.85	0.12	平板
H	3.7	0.49	3.2	0.58	0.18	平板
I	2.8	0.29	1.2	0.27	0.23	平板
J	5	0.8	12	1.6	0.13	平板
K	3.7	0.47	3	0.53	0.18	平板
L	5.5	1.4	9.8	2.6	0.27	平板
M	8.8	0.64	5.2	0.85	0.16	平板
N	3.7	0.37	4.6	0.55	0.12	平板
O	1.8	0.19	—	—	—	立方体

【0274】表4において、平板状粒子には、高圧電子顕微鏡を用いると、欧州特許第443453Aに記載されているような転位線が観察される。

【0275】1) 支持体

本実施例で用いた支持体は、下記の方法により作成した。

【0276】1) 第1層及び下塗り層

厚さ90 μm のポリエチレンナフタレート支持体について★

★て、その各々の両面に、処理雰囲気圧力0.2 Torr、雰囲気気体中の H_2O 分圧75%、放電周波数30 kHz、出力2500W、処理強度0.5 kV \cdot A \cdot 分/ m^2 でグロー放電処理を施した。この支持体上に、第1層として下記組成の塗布液を米国特許第4263870のバー塗布法を用いて、5 mL/ m^2 の塗布量で塗布した。

【0277】

導電性微粒子分散液 ($\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$ 粒子濃度

50 重量部

69

70

10%の水分散液、1次粒子径0.005 μ mの
2次凝集体でその平均粒径が0.05 μ m)

ゼラチン	0.5	重量部
水	49	重量部
ポリグリセロールポリグリシジルエーテル	0.16	重量部
ポリ(重合度20)オキシエチレン	0.1	重量部
ソルビタンモノラウレート。		

【0278】さらに、第1層を塗設後、直径20cmのステンレス巻芯に巻付けて、110℃(PEN支持体のTg:119℃)で48時間加熱処理し熱履歴させてア

ニール処理をした後、支持体をはさみ第1層側と反対側*

ゼラチン	1.01	重量部
サリチル酸	0.30	重量部
レゾルシン	0.40	重量部
ポリ(重合度10)オキシエチレンノニルフェニルエーテル	0.11	重量部
水	3.53	重量部
メタノール	84.57	重量部
n-プロパノール	10.08	重量部。

【0280】さらに、後述する第2、第3層を、第1層の上に順に塗設し、最後に、後述する組成のカラネガ感光材料を反対側に重層塗布することで、ハロゲン化銀乳剤層付き透明磁気記録媒体を作製した。

【0281】2) 第2層(透明磁気記録層)

①磁性体の分散

Co被着 γ -Fe₂O₃磁性体(平均長軸長:0.25 μ m、S_{BET}:39m²/g、H_c:831 Oe、 σ_s :77.1emu/g、 σ_r :37.4emu/g)1100重量部、水220重量部及びシランカップリング剤※

上記表面処理済み磁気粒子	855	g
ジアセチルセルロース	25.3	g
メチルエチルケトン	136.3	g
シクロヘキサノン	136.3	g。

【0284】さらに、以下の処方で、サンドミル(1/4Gのサンドミル)にて2000rpm、4時間微細分★

上記混練液	45	g
ジアセチルセルロース	23.7	g
メチルエチルケトン	127.7	g
シクロヘキサノン	127.7	g。

【0285】さらに、以下の処方で、磁性体含有中間液☆40☆を作製した。

②磁性体含有中間液の作製

上記磁性体微細分散液	674	g
ジアセチルセルロース溶液	24280	g
(固形分4.34%、溶媒:メチルエチルケトン/シクロヘキサノン=1/1)		
シクロヘキサノン	46	g

これらを混合した後、ディスパーにて攪拌し、「磁性体含有中間液」を作製した。

【0286】以下の処方で本発明で用いる α -アルミナ◆

(a) スミコランダムAA-1.5(平均1次粒子径1.5 μ m、比表面積1.3m²/g)

*に乳剤用の下塗り層として下記組成の塗布液をバー塗布法を用いて、10mL/m²の塗布量で塗布した。

【0279】

20※〔3-(ポリ(重合度10)オキシエチル)オキシプロピルトリメトキシシラン〕165重量部を添加して、オープンニーダーで3時間良く混練した。この粗分散した粘性のある液を70℃で1昼夜乾燥し水を除去した後、110℃で1時間加熱処理し、表面処理をした磁気粒子を作製した。

【0282】さらに以下の処方で、再びオープンニーダーにて4時間混練した。

【0283】

★散した。メディアは1mm Φ のガラスビーズを用いた。

◆研磨材分散液を作製した。

【0287】

71

72

粒子分散液の作製

スミコランダムAA-1.5	152 g
シランカップリング剤KBM903 (信越シリコン社製)	0.48 g
ジアセチルセルロース溶液	227.52 g
(固形分4.5%、溶媒:メチルエチルケトン/シクロヘキサノン=1/1)	

上記処方にて、セラミックコートしたサンドミル(1/4Gのサンドミル)を用いて800rpm、4時間微細分散した。メディアは1mmφのジルコニアビーズを用いた。

*日産化学(株)製の「MEK-ST」を使用した。これは、メチルエチルケトンを分散媒とした、平均1次粒子径0.015μmのコロイダルシリカの分散液であり、固形分は30%である。

【0288】(b)コロイダルシリカ粒子分散液(微小粒子) 10 【0289】

*

③第2層塗布液の作製

上記磁性体含有中間液	19053 g
ジアセチルセルロース溶液	264 g
(固形分4.5%、溶媒:メチルエチルケトン/シクロヘキサノン=1/1)	
コロイダルシリカ分散液「MEK-ST」<分散液b>	128 g
(固形分30%)	
AA-1.5分散液<分散液a>	12 g
ミリオネートMR-400(日本ポリウレタン(株)製) 希釈液	203 g
(固形分20%、希釈溶剤:メチルエチルケトン/シクロヘキサノン=1/1)	
メチルエチルケトン	170 g
シクロヘキサノン	170 g

上記を混合・攪拌した塗布液をワイヤーバーにて、塗布量29.3mL/m²になるように塗布した。乾燥は110℃で行った。乾燥後の磁性層としての厚みは1.0μmだった。

【0290】3)第3層(高級脂肪酸エステル滑り剤含有層) ※

※①滑り剤の分散原液の作製

下記のア液を100℃加温溶解し、イ液に添加後、高圧ホモジナイザーで分散し、滑り剤の分散原液を作製した。

【0291】

ア液

下記化合物	399 重量部
$C_6H_{13}CH(OH)(CH_2)_{10}COOC_{50}H_{101}$	
下記化合物	171 重量部
$n-C_{50}H_{101}O(CH_2CH_2O)_{16}H$	
シクロヘキサノン	830 重量部

イ液

シクロヘキサノン	8600 重量部。
----------	-----------

【0292】②球状無機粒子分散液の作製

★た。

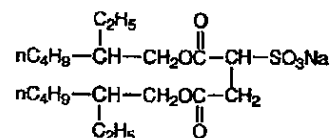
以下の処方にて、球状無機粒子分散液<c1>を作製し★

【0293】

イソプロピルアルコール	93.54 重量部
シランカップリング剤KBM903 (信越シリコン社製)	
化合物1-1: $(CH_3O)_3Si-(CH_2)_3-NH_2$	5.53 重量部
化合物2-1	2.93 重量部

【化40】

☆ ☆ 化合物2-1



シーホスタKEP50

88.00 重量部

(非晶質球状シリカ、平均粒径0.5 μ m、日本触媒(株)製)。

上記処方にて10分間攪拌後、更に以下を追加する。

ジアセトンアルコール

252.93重量部。

上記液を氷冷・攪拌しながら、超音波ホモジナイザー

*【0294】③球状有機高分子粒子分散液の作製

「SONIFIER450(BRANSON(株)

以下の処方にて、球状有機高分子粒子分散液<c2>を

製)」を用いて3時間分散し、球状無機粒子分散液c1

作製した。

を完成させた。

*【0295】

XC99-A8808(東芝シリコン(株)製、球状架橋ポリシロキサン粒
子、平均粒径0.9 μ m)

60重量部

メチルエチルケトン

120重量部

シクロヘキサノン

120重量部

(固形分20%、溶媒：メチルエチルケトン/シクロヘキサノン=1/1)

氷冷・攪拌しながら、超音波ホモジナイザー「SONI

*【0296】④第3層塗布液の作製

FIER450(BRANSON(株)製)」を用いて

前述、滑り剤分散原液542gに下記を加え第3層塗布
液とした。

2時間分散し球状有機高分子粒子分散液c2を完成させ

※【0297】

た。

ジアセトンアルコール

5950 g

シクロヘキサノン

176 g

酢酸エチル

1700 g

上記シーホスタKEP50分散液<c1>

53.1 g

上記球状有機高分子粒子分散液<c2>

300 g

FC431

2.65 g

(3M(株)製、固形分50%、溶剤：酢酸エチル)

BYK310

5.3 g

(BYKケミジャパン(株)製、固形分含量25%)。

【0298】上記第3層塗布液を第2層の上に10.3

★に、下記の組成の各層を重層塗布し、カラーネガフィル
ムを作成した。

5mL/m²の塗布量で塗布し、110℃で乾燥後、更

に97℃で3分間乾燥した。

【0300】(感光層の組成)各層に使用する素材の主
なものは下記のように分類されている；

【0299】4)感光層の塗設

次に、前記で得られたバック層の支持体に対して反対側★30

ExC：シアンカプラー

UV：紫外線吸収剤

ExM：マゼンタカプラー

HBS：高沸点有機溶剤

ExY：イエローカプラー

H：ゼラチン硬化剤

(具体的な化合物は以下の記載で、記号の次に数値が付けられ、後ろに化学式
が挙げられている)。

【0301】各成分に対応する数字は、g/m²単位で

☆塗布量を示す。

表した塗布量を示し、ハロゲン化銀については銀換算の☆

【0302】

第1層(第1ハレーション防止層)

黒色コロイド銀

銀 0.122

0.07 μ mのヨウ臭化銀乳剤

銀 0.01

ゼラチン

0.919

ExC-1

0.002

ExC-3

0.002

Cpd-2

0.001

HBS-1

0.005

HBS-2

0.002。

【0303】

第2層(第2ハレーション防止層)

黒色コロイド銀

銀 0.055

ゼラチン

0.425

【0304】

75	
ExF-1	0.002
固体分散染料 ExF-9	0.120
HBS-1	0.074。
第3層(低感度赤感乳剤層)	
Em-D	銀 0.577
Em-C	銀 0.347
ExC-1	0.188
ExC-2	0.011
ExC-3	0.075
ExC-4	0.121
ExC-5	0.010
ExC-6	0.007
Cpd-2	0.025
Cpd-4	0.025
Cpd-7	0.050
Cpd-8	0.050
HBS-1	0.114
HBS-5	0.038
ゼラチン	1.474。

【0305】

第4層(中感度赤感乳剤層)	
Em-B	銀 0.431
Em-C	銀 0.432
ExC-1	0.154
ExC-2	0.068
ExC-3	0.018
ExC-4	0.103
ExC-5	0.023
ExC-6	0.010
ExC-7	0.020
Cpd-2	0.036
Cpd-4	0.028
Cpd-7	0.010
Cpd-8	0.010
HBS-1	0.129
ゼラチン	1.086。

【0306】

第5層(高感度赤感乳剤層)	
Em-A	銀 1.108
ExC-1	0.180
ExC-3	0.035
ExC-6	0.029
ExC-7	0.100
Cpd-2	0.064
Cpd-4	0.077
Cpd-7	0.040
Cpd-8	0.040
HBS-1	0.329
HBS-2	0.120

【0307】	77		
	ゼラチン		1.245。
【0308】	第6層(中間層)		
	Cpd-1		0.094
	Cpd-9		0.369
	固体分散染料ExF-4		0.030
	HBS-1		0.049
	ポリエチルアクリレートラテックス		0.088
	ゼラチン		0.886。
	10		
	第7層(赤感層へ重層効果を与える層)		
	Em-J	銀	0.293
【0309】	Em-K	銀	0.293
	Cpd-4		0.030
	ExM-2		0.120
	ExM-3		0.016
	ExY-1		0.016
	ExY-6		0.036
	Cpd-6		0.011
	HBS-1		0.090
	HBS-3		0.003
	HBS-5		0.030
【0310】	ゼラチン		0.610。
	第8層(低感度緑感乳剤層)		
	Em-H	銀	0.329
	Em-G	銀	0.333
	Em-I	銀	0.088
	ExM-2		0.378
	ExM-3		0.047
	ExY-1		0.017
	ExC-7		0.020
	HBS-1		0.098
【0310】	HBS-3		0.010
	HBS-4		0.077
	HBS-5		0.548
	Cpd-5		0.010
	ゼラチン		1.470。
	第9層(中感度緑感乳剤層)		
	Em-F	銀	0.457
	ExM-2		0.032
	ExM-3		0.029
	ExM-4		0.029
	ExY-1		0.007
	ExC-6		0.010
	ExC-7		0.030
	HBS-1		0.065
	HBS-3		0.002
	HBS-5		0.020

79	
Cpd-5	0.004
ゼラチン	0.446。

【0311】

第10層(高感度緑感乳剤層)

Em-E	銀	0.794
ExC-6		0.002
ExM-1		0.013
ExM-2		0.011
ExM-3		0.030
ExM-4		0.017
ExY-5		0.003
ExC-7		0.010
Cpd-3		0.004
Cpd-4		0.007
Cpd-5		0.010
HBS-1		0.148
HBS-5		0.037
ポリエチルアクリレートラテックス		0.099
ゼラチン		0.939。

【0312】

20

第11層(イエローフィルター層)

Cpd-1	0.094
固体分散染料ExF-2	0.150
固体分散染料ExF-5	0.010
油溶性染料ExF-7	0.010
HBS-1	0.049
ゼラチン	0.630。

【0313】

第12層(低感度青感乳剤層)

Em-O	銀	0.112
Em-M	銀	0.320
Em-N	銀	0.240
ExC-1		0.027
ExY-1		0.027
ExY-2		0.890
ExY-6		0.120
Cpd-2		0.100
Cpd-3		0.004
HBS-1		0.222
HBS-5		0.074
ゼラチン		2.058。

【0314】

第13層(高感度青感乳剤層)

Em-L	銀	0.714
ExY-2		0.211
Cpd-2		0.075
Cpd-3		0.001
HBS-1		0.071
ゼラチン		0.678。

【0315】

81		82
第14層(第1保護層)		
0.07 μ mのヨウ臭化銀乳剤	銀	0.301
UV-1		0.211
UV-2		0.132
UV-3		0.198
UV-4		0.026
F-18		0.009
S-1		0.086
HBS-1		0.175
HBS-4		0.050
ゼラチン		1.984.

【0316】

第15層(第2保護層)	
H-1	0.400
B-1(直径1.7 μ m)	0.050
B-2(直径1.7 μ m)	0.150
B-3	0.050
S-1	0.200
ゼラチン	0.750.

【0317】更に、各層に適宜、保存性、処理性、圧力 20*塩、ロジウム塩が含有されている。
 耐性、防黴・防菌性、帯電防止性及び塗布性をよくする 【0318】有機固体分散染料の分散物の調製
 ために、W-1ないしW-6、B-4ないしB-6、F 第11層のExF-2を次の方法で分散した。
 -1ないしF-17及び、鉛塩、白金塩、イリジウム *

ExF-2のウェットケーキ(17.6重量%の水を含む)	2.800kg
オクチルフェニルジエトキシメタンスルホン酸ナトリウム	
(31重量%水溶液)	0.376kg
F-15(7%水溶液)	0.011kg
水	4.020kg
計	7.210kg

(NaOHでpH=7.2に調整)。

【0319】上記組成のスラリーをディゾルバーで攪拌して粗分散した後、アジテータミルLMK-4を用い、周速10m/s、吐出量0.6kg/min、0.3mm径のジルコニアビーズ充填率80%で分散液の吸光度比が0.29になるまで分散し、固体微粒子分散物を得た。染料微粒子の平均粒径は0.29 μ mであった。

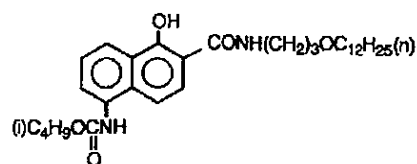
【0320】同様にして、ExF-4及びExF-9の固体分散物を得た。染料微粒子の平均粒径はそれぞれ、※

※0.28 μ m、0.49 μ mであった。ExF-5は欧州特許第549,489Aの実施例1に記載の微小析出(Microprecipitation)分散方法により分散した。平均粒径は0.06 μ mであった。

【0321】以下、各層の作製に用いた化合物を示す。

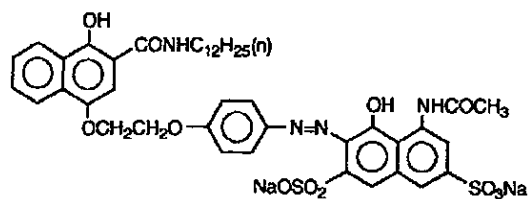
【0322】

【化41】

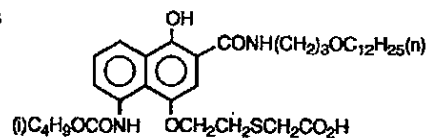
83
ExC-1

84

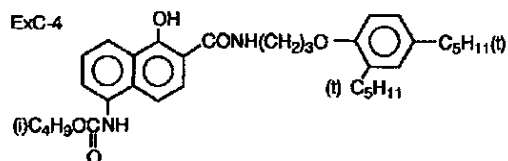
ExC-2



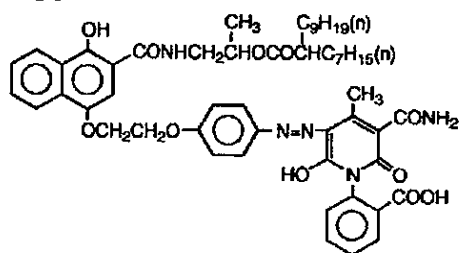
ExC-3



ExC-4



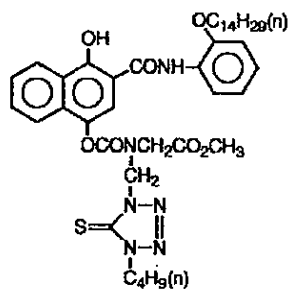
ExC-5



【0323】

【化42】

ExC-6

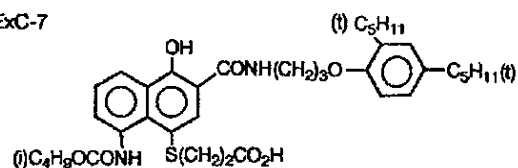


*【0324】

【化43】

40

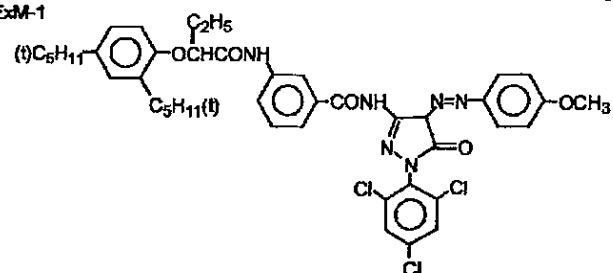
ExC-7



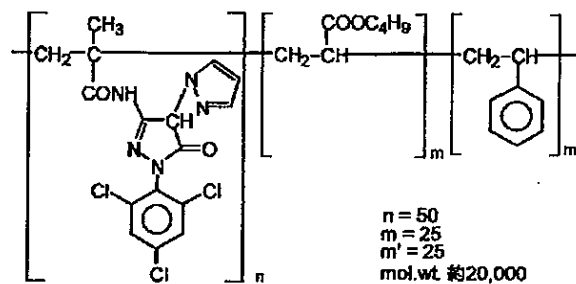
*

85
ExM-1

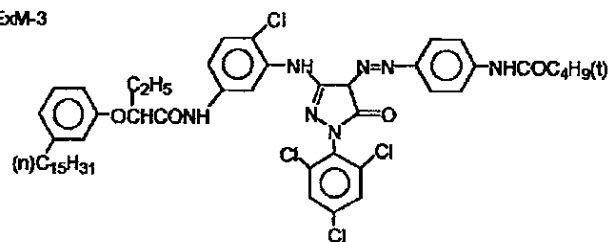
86



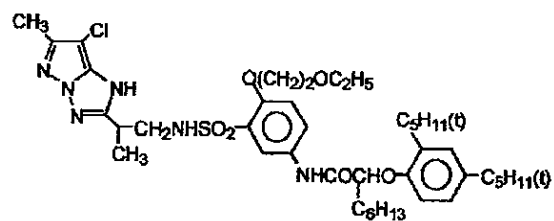
ExM-2



ExM-3



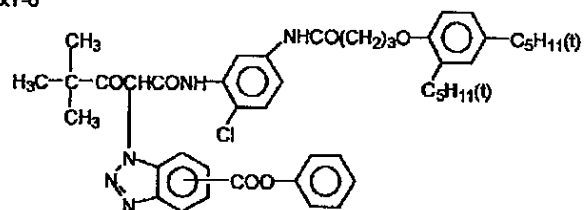
ExM-4



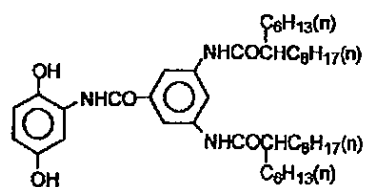
【0325】

* * 【化44】

88

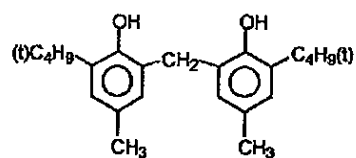


* * 【化45】

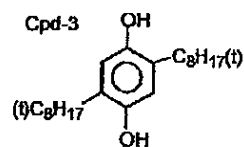
89
Cpd-1

90

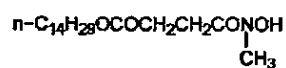
Cpd-2



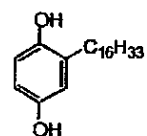
Cpd-3



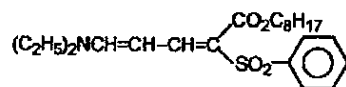
Cpd-4



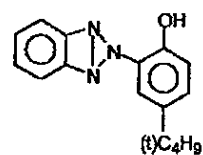
Cpd-5



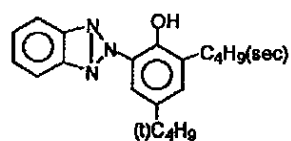
UV-1



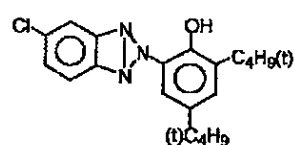
UV-2



UV-3

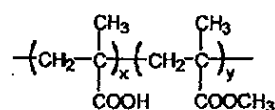


UV-4



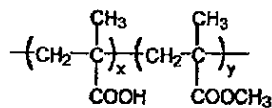
【0327】

* * 【化46】

91
B-1

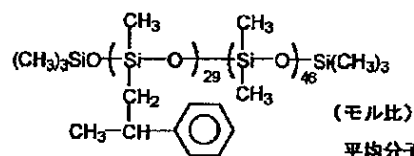
$x/y=10/90$ (重量比)
平均分子量: 約35,000

B-2



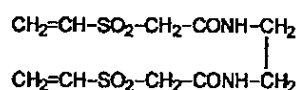
$x/y=40/60$ (重量比)
平均分子量: 約20,000

B-3

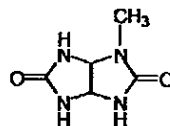


(モル比)
平均分子量: 約8,000

H-1



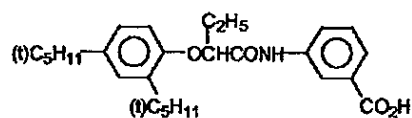
S-1



HBS-1 トリクレジルホスフェート

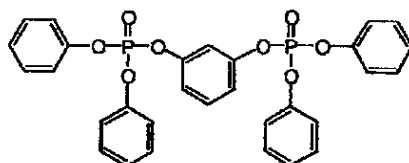
HBS-2 ジー n -ブチルフタレート

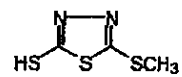
HBS-3



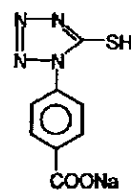
HBS-4 トリ (2-エチルヘキシル) ホスフェート

HBS-5



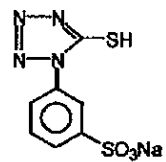
93
F-1

F-2

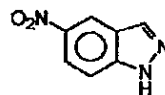


94

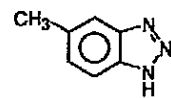
F-3



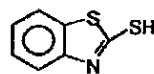
F-4



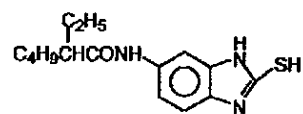
F-5



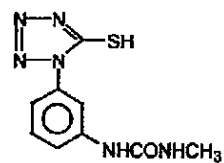
F-6



F-7

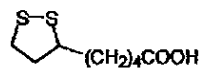


F-8

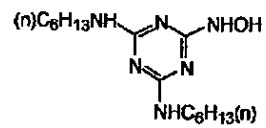


【0329】

* 30 * 【化48】

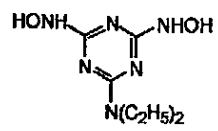
95
F-9

F-10

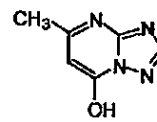


96

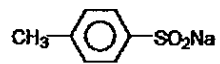
F-11



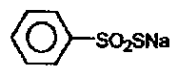
F-12



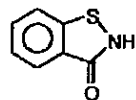
F-13



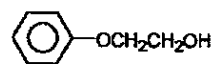
F-14



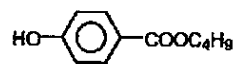
F-15



F-16



F-17



F-18

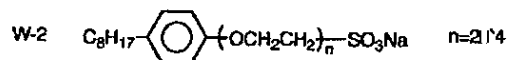
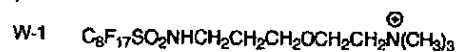


【0330】

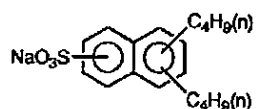
* * 【化49】

97

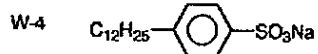
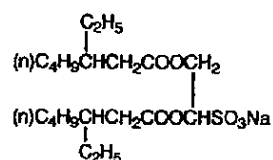
98



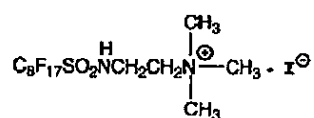
W-3



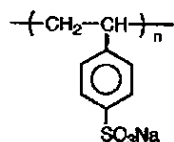
W-5



W-6

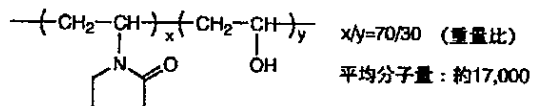


B-4

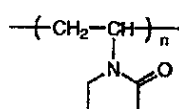


平均分子量：約750,000

B-5



B-6



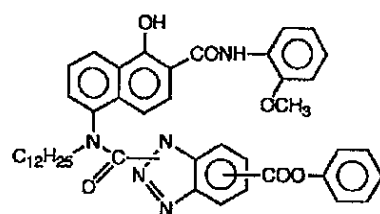
平均分子量：約10,000

【0331】

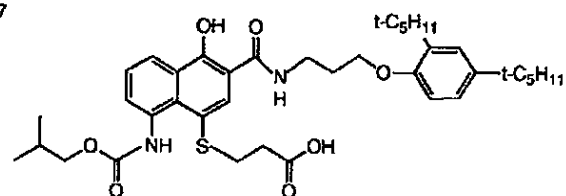
* * 【化50】

99
Cpd-6

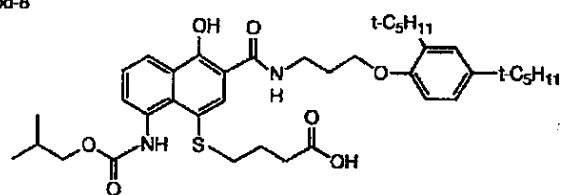
100



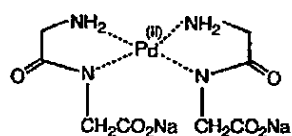
Cpd-7



Cpd-8

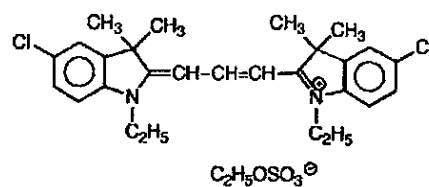


Cpd-9



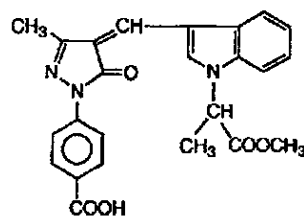
【0332】

* * 【化51】

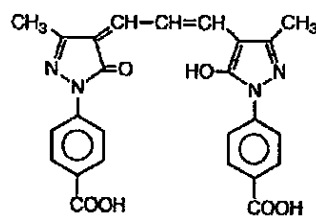
101
ExF-1

102

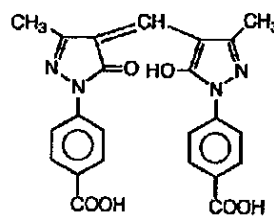
ExF-2



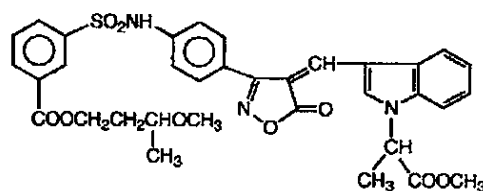
ExF-4



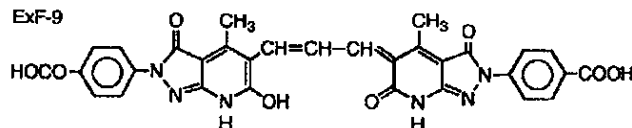
ExF-5



ExF-7



ExF-9



【0333】以上の通りに作成したカラーネガ感光材料を、試料001とする。試料001に①色温度4800Kの基準光源、②白色蛍光灯（ナショナルFL40S-W（40W））、③3波長蛍光灯（ナショナルFLR40S-EX-N/M-X-36（36W））を用い、連続ウェッジを通して1/100秒間露光した。

【0334】現像は富士写真フイルム社製自動現像機F*40（処理工程）

工程	処理時間	処理温度	補充量*	タンク容量
発色現像	3分 5秒	37.8 °C	20 mL	11.5L
漂 白	50秒	38.0 °C	5 mL	5L
定着 (1)	50秒	38.0 °C	—	5L
定着 (2)	50秒	38.0 °C	8 mL	5L
水 洗	30秒	38.0 °C	17 mL	3L
安定 (1)	20秒	38.0 °C	—	3L
安定 (2)	20秒	38.0 °C	15 mL	3L
乾 燥	1分30秒	60.0 °C		

* P-360Bを用いて以下により行った。尚、漂白浴のオーバーフロー液を後浴へ流さず、全て廃液タンクへ排出する様に改造を行った。このF P-360Bは発明協会公開技法94-4992号に記載の蒸発補正手段を搭載している。

【0335】処理工程及び処理液組成を以下に示す。

【0336】

103

104

*補充量は感光材料35mm幅1.1m当たり(24Ex.1本相当)。

【0337】安定液及び定着液は(2)から(1)への向流方式であり、水洗水のオーバーフロー液は全て定着浴(2)へ導入した。尚、現像液の漂白工程への持ち込み量、漂白液の定着工程への持ち込み量及び定着液の水洗工程への持ち込み量は感光材料35mm幅1.1m当たりそれぞれ2.5mL、2.0mL、2.0mLであ*

った。また、クロスオーバーの時間はいずれも6秒であり、この時間は前工程の処理時間に包含される。

【0338】上記処理機の開口面積は発色現像液で100cm²、漂白液で120cm²、その他の処理液は約100cm²であった。

【0339】以下に処理液の組成を示す。

(発色現像液)	タンク液(g)	補充液(g)
ジエチレントリアミン五酢酸	3.0	3.0
カテコール-3,5-ジスルホン酸		
ジナトリウム	0.3	0.3
亜硫酸ナトリウム	3.9	5.3
炭酸カリウム	39.0	39.0
ジナトリウム-N,N-ビス(2-スルホナートエチル)ヒドロキシルアミン	1.5	2.0
臭化カリウム	1.3	0.3
沃化カリウム	1.3mg	-
4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデン	0.05	-
ヒドロキシルアミン硫酸塩	2.4	3.3
2-メチル-4-[N-エチル-N-(β-ヒドロキシエチル)アミノ]アニリン硫酸塩	4.5	6.5
水を加えて	1.0L	1.0L
pH(水酸化カリウムと硫酸にて調整)	10.05	10.18。

【0340】

(漂白液)	タンク液(g)	補充液(g)
1,3-ジアミノプロパン四酢酸第二鉄アンモニウム水塩	113	170
臭化アンモニウム	70	105
硝酸アンモニウム	14	21
コハク酸	34	51
マレイン酸	28	42
水を加えて	1.0L	1.0L
pH(アンモニア水で調整)	4.6	4.0。

【0341】(定着(1)タンク液)上記漂白タンク液 ※6.8)。

と下記定着タンク液の5対95(容量比)混合液(pH※

【0342】

(定着(2))	タンク液(g)	補充液(g)
チオ硫酸アンモニウム水溶液(750g/L)	240mL	720mL
イミダゾール	7	21
メタンチオスルホン酸アンモニウム	5	15
メタンスルフィン酸アンモニウム	10	30
エチレンジアミン四酢酸	13	39
水を加えて	1.0L	1.0L
pH(アンモニア水、酢酸で調整)	7.4	7.45。

【0343】(水洗水)水道水をH型強酸性カチオン交換樹脂(ロームアンドハース社製アンバーライトIR-120B)と、OH型強塩基性アニオン交換樹脂(同アンバーライトIR-400)を充填した混床式カラムに★50

★通水してカルシウム及びマグネシウムイオン濃度を3mg/L以下に処理し、続いて二塩化イソシアヌール酸ナトリウム20mg/Lと硫酸ナトリウム150mg/Lを添加した。この液のpHは6.5~7.5の範囲にあ

った。

* * 【0344】

(安定液) タンク液、補充液共通

(単位 g)

p-トルエンスルフィン酸ナトリウム

0.03

ポリオキシエチレン-p-モノニルフェニルエーテル

0.2

(平均重合度10)

1, 2-ベンゾイソチアゾリン-3-オン・ナトリウム

0.10

エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩

0.05

1, 2, 4-トリアゾール

1.3

1, 4-ビス(1, 2, 4-トリアゾール-1-

イルメチル) ピペラジン

0.75

水を加えて

1.0L

pH

8.5.

【0345】(試料002~012の作製) 試料001の第12、13層(青感乳剤層)の乳剤の増感色素を表5に記載するように変更したサンプルを作製した。また、試料006~010は第7層(赤感層に重層効果を与える層)を除去し、第8、9、10層(緑感乳剤層)※

※から赤感層に重層効果がかかるようにDIRカプラー量を調節し、さらにYMCの濃度が第7層が有るサンプルと等しくなるように調節した。

【0346】

【表5】

表 5

試料	第7層の有無	第12層の増感色素	第13層の増感色素	SN比(dB)	SN比(dB)
001	有	乳剤O:増感色素10/11/12 (本発明I-2/III-12/II-1) 乳剤M,N:増感色素9/10/11 (本発明II-2/II-2/III-12)	乳剤L:増感色素9/10/11 (本発明II-2/II-2/III-12)	+4.0	-1.5
002	有	乳剤O:同上 乳剤M,N:増感色素9	同上	+3.5	-4.5
003	有	増感色素9単独	同左	+3.5	-4.5
004	有	増感色素9/11 (混合比1/1)	同左	+3.5	-2.0
005	有	増感色素9/III-16 (混合比1/1)	同左	+3.0	-3.0
006	無	試料001と同じ	同左	-1.0	-2.5
007	無	試料002と同じ	同左	-1.5	-5.5
008	無	試料003と同じ	同左	-1.5	-5.5
009	無	試料004と同じ	同左	-1.5	-3.0
010	無	試料005と同じ	同左	-1.0	-3.0
011	有	試料001で増感色素11を III-1に変更	同左	+4.0	-1.2
012	有	試料002で増感色素10をI- 1に変更	同左	+4.0	-2.5
013	有	増感色素10単独	同左	+3.5	-5.5
014	有	III-1単独	同左	+3.5	-4.5
015	有	試料011と同じ	増感色素9単独	+4.0	-2.0

【0347】このように作製したサンプルについて試料001と同様の露光を与え、SN比を計算した。その結果を表5に併記した。また、蛍光灯と太陽光のミックス光源下で実技撮影をおこない本発明の効果を確認した。

【0348】試料001~005、011~015はSN比が0dB以上で蛍光灯特有のグリーン味を帯びることがなく好ましかった。また、青感層の乳剤に本発明に規定する増感色素を混合することにより、イエロー味も緩和されさらに好ましく再現された。このとき、SN比は-4dB以上であった。

★【0349】実施例2

トリアセチルセルロースフィルム支持体上に実施例1と同様に乳剤を塗布し、サンプルを作製した。これらのサンプルについて実施例1と同様に露光し、蛍光灯適性を調べたところ、本発明が有効であることを確認することができた。

【0350】

【発明の効果】本発明により、高感度でかつ光源依存性の少ないハロゲン化銀カラー写真感光材料を得ることができた。

フロントページの続き

(72)発明者 岡本 潤

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フィルム株式会社内

Fターム(参考) 2H016 AB01 AB03 AC00 BD02 BM05
2H023 CA07 CA10 CA12 CA13 CA14